

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B 2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

## **Odstranění kontaminace PCB s využitím nulmocného nanoželeza**

## **Application zerovalent nanoiron for remediation of PCB pollution**

### **Bakalářská práce**

Autor:	Kateřina Šimonová
Vedoucí bakalářské práce:	Ing. Lenka Lacinová
Konzultant:	RNDr. Petr Kvapil

V Liberci 29.5.2009

## **Prohlášení**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé BP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

## **Poděkování**

Úvodem této bakalářské práce bych ráda poděkovala všem kteří mi poskytli potřebné informace k dané problematice. Především děkuji své vedoucí bakalářské práce Ing. Lence Lacinové za cenné rady, připomínky a náměty, kterými mi významně pomohla při zpracování tohoto tématu. Dále děkuji svému konzultantovi RNDr. Petru Kvapilovi za věcné rady a připomínky. Speciální dík patří Ing. Lucii Kochánkové za vstřícný přístup, rychlost měření vzorků a za pomoc při realizaci této bakalářské práce.

## Abstrakt

PCB jsou skupinou organických sloučenin, odvozených od bifenyly, kde jsou některé atomy vodíku substituovány atomy chlóru. Pro svoji toxicitu byly prohlášeny za globální kontaminanty. Jednou z možných metod pro jejich odstranění je dechlorace nulmocným nanoželezem.

Předmětem této práce je srovnání efektivity dechlorace PCB pomocí nanoželeza Toda a nanoželeza Nanofer 25S. Testy byly prováděné na vzorku kontaminované vody ze zájmové lokality Rožmitál pod Třemšínem, kde v 80. letech došlo k úniku PCB a k zamoření povrchových a podzemních vod a zeminy Delorem 103.

V první etapě pokusů byla zkoumána kinetika dechloračních reakcí pomocí nanoželeza Toda a Nanofer 25S. Z výsledků vyplývá, že nanoželezo Nanofer 25S dechloruje PCB rychleji a účinněji než nanoželezo Toda, při stejném dávkování činidla.

V druhé etapě testů byla zkoumána účinnost dechloračních reakcí při opakované aplikaci nanoželeza Toda. Bylo zjištěno, že po druhé aplikaci nanoželeza začaly znovu probíhat dechlorační reakce ve vzorcích a koncentrace PCB se dále snižovala. Po třetí aplikaci nebyl tento jev pozorován.

Třetí etapa testů byla zaměřena na sorpční vlastnosti PCB při dechloraci nulmocným nanoželezem. Bylo zjištěno, že se PCB ve značné míře sorbují na zeminu, je-li ve vzorku přítomná, a z části i na nanoželezo, čímž ho pasivují. Z testů vyplývá, že nanoželezo Nanofer 25S, které je obaleno surfaktantem, je nejméně vhodné pro dechloraci PCB, protože při použití tohoto nanoželeza dochází k sorpci v největší míře.

Při dalším zkoumání by bylo vhodné provádět kinetické testy s kontaminovanou vodou i zeminou a měřit obsahy PCB v kapalně i pevné fázi, čímž by se zohlednil podíl sorpce při vyhodnocování dechlorace.

Dalším výzkumem by mohly být pokusy zaměřující se na sorpci PCB. Tématem by mohlo být sledování případné desorpce za přítomnosti i nepřítomnosti nanoželeza v delším časovém horizontu.

Klíčová slova: PCB, nanoželezo, dechlorace, sorpce

## The Abstract

PCBs are a class of organic compounds derived from biphenyl, where some atoms of hydrogen are substituted by atoms of chlorine. Because of their toxicity they have been stated as global contaminants. One of the eventual methods how to remove them is dechlorination by zerovalent nanoiron.

The subject of this thesis is to compare the effectiveness of PCBs dechlorination through the use of nanoiron Toda and nanoiron Nanofer 25S. The tests were carried out on a contaminated water sample from the service area Rožmitál pod Třemšínem, where in the 1980s an outflow of PBCs and surface and subterranean water and soil contamination by Delor 103 occurred.

In the first experiment stage, the kinetics of dechlorinating reactions of nanoiron Toda and Nanofer 25S was investigated. As it follows from the results, nanoiron Nanofer 25S dechlorinates PCBs faster and more effectively than nanoiron Toda, at the same dosage of of reagent.

In the second experiment stage, the effectivity of dechlorinating reactions at a repeated application of nanoiron Toda was examined. It was found out that after the second application of nanoiron the dechlorinating reactions in the samples started to run again and the concentration of PCBs kept going down. After the third application that effect was not observed.

The third experiment stage was focused on sorption of PCBs at the dechlorination by zerovalent nanoiron. It was found out that PCBs to a great degree absorbs on soil if it is present in a sample, and partly on nanoiron, making it passive. As it follows from the tests, nanoiron Nanofer 25S, which is covered by surfactant, is the least suitable for dechlorination of PCBs, because when that nanoiron is used, the sorption happens in the greatest degree.

During further research it would be suitable to carry on kinetics tests with contaminated water and soil, and measure the contents of PCBs in both liquid and solid phases, and thereby take into account the participation of sorption at the evaluation of dechlorination. Further research might deal with experiments focused on the sorption of PCBs. The subject might be observing possible desorption at the presence and absence of nanoiron in long-term perspective.

Key words: PCBs, nanoiron, dechlorination, sorption

## Obsah

Zadání práce .....	2
Prohlášení .....	3
Poděkování .....	4
Abstrakt .....	5
The Abstract .....	6
Obsah .....	7
Seznam použitých zkratek .....	10
Úvod .....	11
1     PCB (Polychlorované bifenyly) .....	12
1.1     Chemická stránka PCB .....	12
1.2     Charakteristika PCB .....	13
1.3     Použití .....	14
1.4     Dopad na životní prostředí .....	14
1.5     Rizika a dopady na zdraví člověka .....	15
1.6     Alternativy odstraňování PCB .....	15
1.6.1     Fyzikálně chemické metody .....	15
1.6.2     Chemické metody .....	16
1.6.3     Promývání zeminy .....	16
1.6.4     Biodegradace .....	17
1.6.5     Imobilizace .....	17
2     Nanotechnologie .....	18
2.1     Syntéza nanoželeza .....	18
2.2     Reakce nanoželeza .....	19
2.3     Technická data nanoželeza Nanofer a Toda .....	20
2.4     Typy nanočástic .....	21
2.5     Dechlorace PCB nanoželezem .....	22
2.6     Dechlorace TCE a PCB nanoželezem s příměsí paladia.....	22
2.7     Nulmocné železo – podporující dechloraci PCB .....	23
3     Lokalita Rožmitál pod Třemšínem .....	25
3.1     Aktuální stav znečištěn PCB .....	25
3.2     Laboratorní experimenty .....	26

3.3	Závěry laboratorních testů .....	26
4	Praktická část .....	27
4.1	Cíle etap praktické části .....	27
4.1.1	Použité materiály .....	27
4.1.2	Laboratorní postup .....	28
4.1.3	Analýza PCB .....	29
4.2	První etapa pokusů .....	30
4.2.1	Laboratorní postup .....	30
4.2.2	Vyhodnocení laboratorních testů .....	32
4.2.3	Závěr první etapy pokusů .....	37
4.3	Druhá etapa pokusů .....	37
4.3.1	Laboratorní postup .....	37
4.3.2	Vyhodnocení laboratorních testů .....	38
4.3.3	Závěr druhé etapy pokusů .....	42
4.4	Třetí etapa pokusů .....	43
4.4.1	Laboratorní postup .....	43
4.4.2	Vyhodnocení laboratorních testů .....	44
4.4.3	Závěr třetí etapy pokusů .....	45
	Závěr .....	46
	Použitá literatura .....	47
	Přílohy .....	49
	Příloha A – Charakteristika plynového chromatografu .....	49
	Příloha B – Soustava kongenerů .....	51
	Příloha C – První etapa pokusů .....	53
	Příloha D – Druhá etapa pokusů .....	63
	 Obrázky v textu	
	Obr. 1.1-1: Záměnné kongenery .....	12
	Obr. 1.1-2: Kompletní soustava kongenerů .....	13
	Obr. 2.1-1: Schematický obrázek vzniku železných nanočástic .....	19
	Obr. 2.3-1: Nanočástice nulmocného železa Nanofer 25S .....	20
	Obr. 2.3-2: Nanočástice nulmocného železa Toda .....	21

Obr. 4.1-1: Rotační třepačka PlunoTech .....	28
Obr. 4.1-2: Filtrace vzorků .....	29
Obr. 4.2-1: Měření pH a redoxního potenciálu .....	31

#### Tabulky v textu

Tabulka 4.2-1: Koncentrace $\text{Fe}^0$ zkoumaných vzorků .....	31
Tabulka 4.2-2: Naměřené hodnoty pH a Eh nasazených vzorků .....	32
Tabulka 4.3-1: Naměřené hodnoty pH a Eh .....	38
Tabulka 4.4-1: Koncentrace indikátorových kongenerů PCB .....	44
Tabulka 4.4-2: Relativní úbytek koncentrace PCB v kapalně fázi .....	44

#### Grafy v textu

Graf 4.2-1: Kinetika pH zkoumaných typů nanoželeza .....	32
Graf 4.2-2: Kinetika Eh zkoumaných typů nanoželeza .....	33
Graf 4.2-3: Kinetika součtu indikátorových kongenerů .....	34
Graf 4.2-4: Kinetika kongeneru 28 .....	34
Graf 4.2-5: Kinetika kongeneru 52 .....	34
Graf 4.2-6: Kinetika kongeneru 101 .....	34
Graf 4.2-7: Kinetika kongeneru 44 .....	35
Graf 4.2-8: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase .....	36
Graf 4.2-9: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase .....	36
Graf 4.2-10: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase .....	36
Graf 4.2-11: Indikátorové kongenery ve čtvrtém odběrovém čase .....	36
Graf 4.3-1: Kinetika pH .....	39
Graf 4.3-2: Kinetika Eh .....	39
Graf 4.3-3: Kinetika součtu indikátorových kongenerů .....	40
Graf 4.3-4: Kinetika kongeneru 28 .....	40
Graf 4.3-5: Kinetika kongeneru 52 .....	40
Graf 4.3-6: Kinetika kongeneru 101 .....	40
Graf 4.3-7: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 3g/l .....	41
Graf 4.3-8: Ostatní kongenery ve vzorku Toda 3g/l .....	42



## Seznam použitých zkratk

DNAPL	nerozpustné kapalné kontaminanty těžší než voda
ECD	detektor elektronového záchytu
Eh	oxidačně-redukční (redoxní) potenciál
Fe <sup>0</sup>	nulmocné železo
FID	plamenově ionizační detektor
ICP/OES	emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
NEL	nepolární extrahovatelné látky (ropné látky)
OECD	organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj
PCB	polychlorované bifenily
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů
TCE	trichlorethylen

## Úvod

Polychlorované bifenyle jsou organické sloučeniny, velmi rozšířené v životním prostředí. Jsou toxické a představují velké riziko pro živé organismy, protože se nemetabolizují. Jejich výroba a používání již bylo zastaveno, ale kvůli širokému používání v průmyslu jsou nyní ekologickým rizikem. Jejich odstraňování je díky jejich vlastnostem, kvůli kterým byly používány, problematické a nákladné. Jednou ze sanačních metod používaných k odstranění kontaminace PCB je dechlorace pomocí nanočástic nulmocného železa.

Nanočástice železa jsou schopny reagovat s mnoha chemickými látkami a odstraňovat tak jejich nebezpečné vlastnosti. Jejich výhodou je vysoká reaktivita způsobena velkým měrným povrchem částic a mobilita.

Tato bakalářská práce se zabývá využitím nanočástic nulmocného železa při odstraňování kontaminace PCB a jejím předmětem bude srovnání efektivity dechlorace PCB pomocí komerčního nanoželeza Toda a nanoželeza Nanofer 25S. Testy budou prováděné na reálném vzorku kontaminované vody ze zájmové lokality Rožmitál pod Třemšínem, kde v 80. letech došlo k úniku PCB a k zamoření povrchových a podzemních vod Delorem 103.

První etapa testů bude zaměřená na kinetiku dechloračních reakcí obou typů nanoželeza. Výsledky laboratorních kinetických testů budou sloužit pro porovnání s výsledky z pilotní aplikace nanoželeza Nanofer 25S na lokalitě.

V druhé etapě testů bude zkoumána účinnost dechloračních reakcí při opakované aplikaci nanoželeza Toda.

Třetí etapa testů bude zaměřená na sorpci PCB při dechloraci nulmocným nanoželezem. Bude sledována sorpce na různé typy železa a zeminu.

Tato bakalářská práce navazuje na předcházející bakalářskou práci Romana Peterky [7] a Petra Novotného [6].

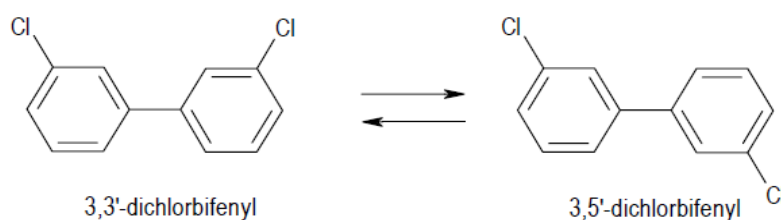
# 1 PCB (Polychlorované bifenyly)

## 1.1 Chemická stránka PCB

PCB se vyráběly katalytickou chlorací bifenyly. Při výrobě vznikala směs bifenylových molekul, kde některé atomy vodíku byly nahrazeny atomy chlóru, od monochlorbifenyľů až po dekachlorbifenyly. Obecný chemický vzorec PCB:

$$C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{x+y}, \text{ kde } x + y = 1 \text{ až } 10.$$

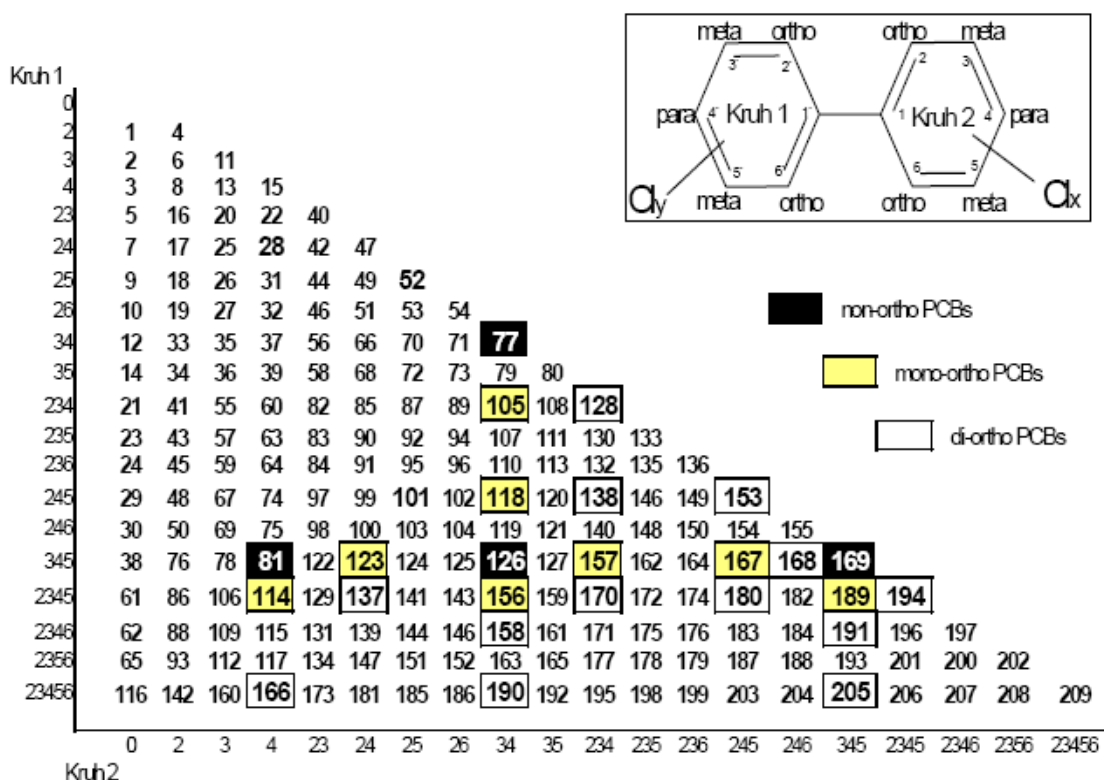
Teoreticky může vznikat až 209 kongenerů, ale při běžné výrobě přichází v úvahu jen 102 kongenerů. Protože dochází k velmi rychlé rotaci aromatických jader okolo jednoduché vazby, která je spojuje, nelze izolovat jednotlivé látky odpovídající různé relativní orientaci jader.



*Obr. 1.1-1: Záměnné kongenery PCB*

Nejčastěji se sleduje 7 indikátorových kongenerů, které byly dominantní ve dříve vyráběných směsích. Součet jejich koncentrací se blíží celkovému obsahu PCB a jsou nejvíce toxické. Jde o kongenery s označením: 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180.

Koncentrace kongenerů se v současné době zjišťuje pomocí plynové chromatografie.



Obr. 1.1-2: Kompletní soustava kongenerů

## 1.2 Charakteristika PCB

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou skupinou organických sloučenin, odvozených od bifenyly. Byly známy již od roku 1881, avšak průmyslově se začaly vyrábět pro svoje fyzikální a chemické vlastnosti až koncem třicátých let, pod názvy AROCLOR, PHENOCOLOR, SOVOL nebo KENECLOR. V roce 1936 byly zjištěny příznaky intoxikace a o třicet let později byly PCB prokázány jako globální kontaminanty ekosystému. V roce 1959 byla zahájena výroba PCB v Chemku Strážské pod názvem DELOR. Po modernizaci výroby v tomto závodě roku 1975 stoupla roční produkce na 2 miliony kg technických směsí DELORů. V roce 1976 byla ve vyspělých státech zakázána výroba a používání PCB, až na úplně uzavřené systémy jako jsou elektrické transformátory, elektromagnety nebo kondenzátory. Mezi roky 1984 a 1989 byla v Československu zastavena výroba a distribuce PCB. Ve 24 zemích OECD (organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj) byla v roce 1987 úplně zakázána výroba PCB a začaly být řešeny problémy s náhradou stávajících PCB a likvidací.

### 1.3 Použití

PCB měly díky svým vlastnostem široké využití. Jsou nehořlavé, nevznětlivé a stálé i za teplot do 300 °C. Jsou velmi málo těkavé, nekorozivní, stabilní, chemicky inertní vůči kyselinám i zásadám. Jsou rezistentní vůči hydrolýze a mají velkou hustotu. Jejich relativní molekulová hmotnost  $M_r$  je 188,642–498,62. Patří k lipofilním látkám. Ve vodě jsou téměř nerozpustné, jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a tucích. Používaly se jako nehořlavé elektroizolační hydraulické kapaliny, náplň kondenzátorů a transformátorů, nebo jako média v teplosměnných systémech. Jako protipožární stabilizátory se přidávaly do nátěrových hmot, jako změkčovadla do plastických hmot a pryže, přidávaly se do některých pesticidů pro snížení prašnosti a zlepšení přilnavosti. Používaly se také jako náhražka vosků v nábytkářském průmyslu, při výrobě lepenek, nebo jako přísada do tiskařských barev, lepidel a tmelů. Vznikají také jako vedlejší produkty v řadě průmyslových výrob nebo při spalování.

### 1.4 Dopad na životní prostředí

PCB jsou stabilní sloučeniny a proto v přírodě nejsou odbourávány a hromadí se. Do ovzduší se dostávají vypařováním z laků, barev a změkčovadel. Vypařují se také z transformátorů, kondenzátorů a výměníků tepla. Dalším zdrojem jsou spalovny městských a chemických odpadů, kde se do ovzduší dostávají i přes používání různých filtrů snižující emise. A při spalování netříděného odpadu za nízkých teplot, kdy chlór ze spalovaných plastů reaguje s fenoly pocházejícími z papíru a ze dřeva. Podobně také vznikají při spalování různých chlorovaných rozpouštědel.

V půdě probíhá velmi pomalá degradace PCB a transport z půdy do vyšších rostlin je nízký. K bioakumulaci u vyšších rostlin, kde je obsah tukové frakce zanedbatelný, skoro nedochází.

Odhaduje se, že se 15–20 % z celkové produkce dostalo do vodních toků, spodních vod, moří a oceánů. Ve vodě se PCB sorbují na sedimenty a organickou hmotu. Nejvyšší bioakumulaci vykazují PCB s 5–7 atomy chlóru. Největší zvýšení koncentrace PCB nastává v prvním článku potravního řetězce, ve stupni voda-plankton. PCB se dostávají do planktonu, kde se ukládají v lipidické části. V organismech se

nemetabolizují a prakticky se z organismu nevylučují. V potravním řetězci přecházejí z jednoho organismu do druhého téměř beze změny a akumulace tak pokračuje směrem k vyšším koncentracím u vyšších článků potravních řetězců. Proto jsou nejvíce ohroženi vrcholoví predátoři. U vyšších organismů se hromadí v játrech, tukových tkáních, v nervové tkáni a mozku.

## **1.5 Rizika a dopady na zdraví člověka**

PCB jsou látky zdraví škodlivé a do těla se dostávají inhalačně. Při vyšších koncentracích se mohou vstřebávat i neporušenou pokožkou a dostávají se lymfatickým a krevním oběhem do sleziny a mizních uzlin. Mohou způsobovat změny na kůži, zvětšení štítné žlázy, poškození jater a představují i genetické riziko. Při nižších koncentracích způsobují únavu, zvracení, koliku, silné bolesti hlavy nebo ztrátu vlasů.

Především se však do těla dostávají kontaminovanou potravou. Potraviny mohou být kontaminovány migrací PCB z obalů, nebo jinými organismy z potravního řetězce. PCB mají vliv také na reprodukci. U těhotných žen způsobují snížení váhy plodu a výskyt PCB v mateřském mléce. Dlouhodobé expozice způsobují rakovinu jater a hladké svaloviny.

## **1.6 Alternativy odstraňování PCB**

### **1.6.1 Fyzikálně chemické metody**

Jednou z možných metod je spalování PCB v martinských pecích za vysokých teplot okolo 1 300 °C, s účinným a spolehlivým systémem čištění spalín. Je nutné udržení konstantní teploty, aby při spalování nedocházelo ke vzniku dioxinů a jiných toxických látek. [10]

Vitifikace je imobilizační metoda, jejíž podstatou je zahřátí kontaminantu na teplotu nad bod tání, roztavení a následné zchlazení za vzniku materiálu blízkému sklu. Během procesu dochází k termickému rozkladu organických látek. [10]

### 1.6.2 Chemické metody

Sodíková metoda je využívána k dechloraci PCB v olejích a dalších materiálech. Jejím principem je reakce PCB se specificky aktivovaným sodíkem v disperzní formě. Reakce probíhá při teplotách 100–120 °C za vzniku anorganického chloridu sodného a bifenylu. Z hlediska detoxifikace PCB je tato metoda vysoce spolehlivá, neboť k dechloraci dochází bez ohledu na stupeň chlorace nebo stabilitu chlóru na aromatickém jádře. Významným omezením této metody je nebezpečí zahoření sodíku či výbušnosti systému při styku se vzdušnou vlhkostí. [12]

Metoda dechlorace glykoláty alkalických kovů je založena na reakci sodíku, draslíku nebo jejich hydroxidů s polyethylenglykolem, za použití ředidla při teplotách 150–200 °C po dobu několika hodin. Metoda je vhodnější pro dechloraci výšechlorovaných PCB. [10]

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí spočívá v destrukci halogenových aromatických organických látek pomocí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Podmínkou pro průběh destrukčního procesu je přítomnost donoru vodíku a reakce probíhá při teplotách 200–400 °C v tlakovém reaktoru. [10]

Principem chemické redukce v plynné fázi je reakce vodíku s organickými sloučeninami při teplotách nad 850 °C, při kterých dochází k hydrolýze na nižší uhlovodíky. Reakce je prováděna s vodíkem a vodní parou, produkty jsou methan, malá množství vyšších uhlovodíků, oxid uhelnatý a kyselina chlorovodíková. [10]

Metoda solvatovaných elektronů spočívá v aplikaci kovového sodíku rozpuštěného v bezvodném amoniaku. Vzniklý roztok obsahuje tzv. solvatované elektrony, které jsou dechloračním činidlem. Působením tohoto činidla na PCB lze dosáhnout totální dechlorace. Molekula zreaguje až na bifenyl. [10]

### 1.6.3 Promývání zeminy

Extrakce rozpouštědly je klasická separační metoda, při které se pro dekontaminaci zemin používá vyluhování a pro dekontaminaci kapalin uspořádání kapalina-kapalina. Jedná se o typickou metodu ex-situ. Účinnost metody je závislá na

sorpčních vlastnostech zeminy, možnost obnovy rozpouštědla a možnost odstranění rozpouštědla z dekontaminovaného materiálu. [10]

#### **1.6.4 Biodegradace**

Proces bioremediace se týká všech přirozených procesů, které jsou uskutečňovány bakteriemi a jinými mikroorganismy, které vedou k destrukci organických molekul. Anaerobní bakterie reduktivně dechlorují kongenery obsahující dva a více atomů chlóru v pozicích meta a para a tím dochází ke snižování toxicity. Aerobní bakterie přímo atakují bifenylovou kostru za vzniku chlorbenoových a chloralifatických kyselin. [9]

Fytoremediace využívá k odstranění kontaminace půdy vyšší rostliny. V přirozených podmínkách využití rostlin často brání vysoká koncentrace polutantu. Z tohoto důvodu bývá fytoremediační technologie aplikovaná až k dočištění lokality po cílené degradaci mikrobiologické. V případech, kde toxicita polutantu neohrožuje růst rostlin, kontaminace nesahá do velkých hloubek a sanace lokality není časově limitována, může být s výhodou velmi nízkých nákladů využita fytoremediace. Nejčastěji se využívá zatravnění kontaminované plochy odolnými trávami. [11]

#### **1.6.5 Imobilizace**

Solidifikace je technologický proces úpravy, spočívající ve stabilizaci PCB vhodnými přísadami, které sniží možnost vyluhování. [12]

Skládkování patří mezi nejrozšířenější imobilizační technologii v České republice. Trvalé skládkování není považováno za perspektivní metodu zpracování odpadů a mělo by být poslední možností, v případech, kdy jiné technologie nejsou realizovatelné. Bezpečné a časově podmíněné skládkování odpadů je jen formou odkládání řešení současných problémů konečné likvidace odpadů do budoucnosti. [10]

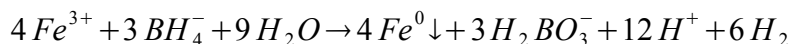


## 2 Nanotechnologie

Nano pochází z řečtiny a znamená malost, trpasličtí. Nanočástice jsou struktury o velikostech od 1 do 100 nm ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  m). V přírodě jsou však běžné, například viry, bakterie, proteiny, ale i složitější organické molekuly. Nanočástice nejsou jen pouhou zmenšeninou materiálů o mili- a mikrorozměrech. Získávají specifické fyzikální a chemické vlastnosti. Nanočástice jsou struktury, tvořené desítkami až tisíci atomy, a mohou tvořit nanokrystaly, nanovrstvy nebo nanotrubičky. Nanovrstvy mají tloušťku několika atomů a bývají nanesené na materiály větších rozměrů. Nanotrubičky jsou pevnější než ocel, ale daleko lehčí a flexibilnější, a jejich elektrické vlastnosti jsou blízké vodičům a polovodičům.

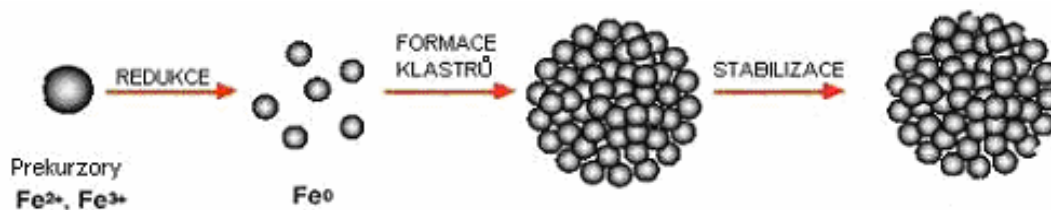
### 2.1 Syntéza nanoželeza

Poprvé byly nanočástice nulmocného železa syntetizovány koncem 90. let minulého století tzv. mokrou cestou. Smícháním 0,25 M roztoku tetrahydroboritanu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ) a 0,045 M roztoku chloridu železitého ( $\text{FeCl}_3$ ) vzniká sraženina železa podle následující reakce (Zhang, 2003):



Reakce probíhá při pokojové teplotě a sraženiny se objeví po pěti minutách. Tetrahydroboritan sodný je přidán ve značném stechiometrickém nadbytku, který způsobuje rychlý a homogenní růst železitých krystalů. Vysušené částice mají velikost mezi 10 až 100 nm a specifický povrch okolo  $35\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

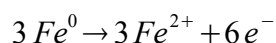
Druhou metodou je syntetizace suchou cestou v reduktivní peci, při které jsou redukovány oxidy železa. Tuto metodu používá firma Toda Togyo Corporation, ale podrobnosti o výrobě nejsou zatím známy. Nulmocné nanoželezo je dodáváno ve vodném roztoku s příměsí nespecifikovaných surfaktantů, které snižují reaktivitu železa ve vodě a omezují tvorbu vodíku.



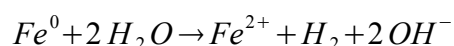
Obr. 2.1-1: Schematický obrázek vzniku železných nanočástic

## 2.2 Reakce nanoželeza

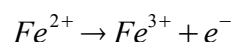
Nanoželezo působí jako redukční činidlo tím, že dodává elektrony přímo z jeho neutrálního povrchu adsorbovaným kontaminantům.



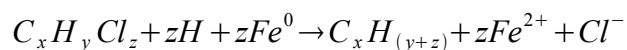
Plynný vodík je produkován při anaerobní korozi nulmocného nanoželeza vodou.



Kovové nanoželezo působí jako katalyzátor při reakci vodíku s kontaminantem, s využitím vodíku produkovaného na povrchu elementárního nanoželeza podle předchozí reakce. Teoreticky není tato reakce kineticky účinná bez katalyzátoru (předpokládá se, že při absenci katalyzátoru mohou jako katalyzátor působit i nečistoty, či vady povrchu nanoželeza). Rozpuštěné železné ionty mohou rovněž působit jako redukční činidlo.



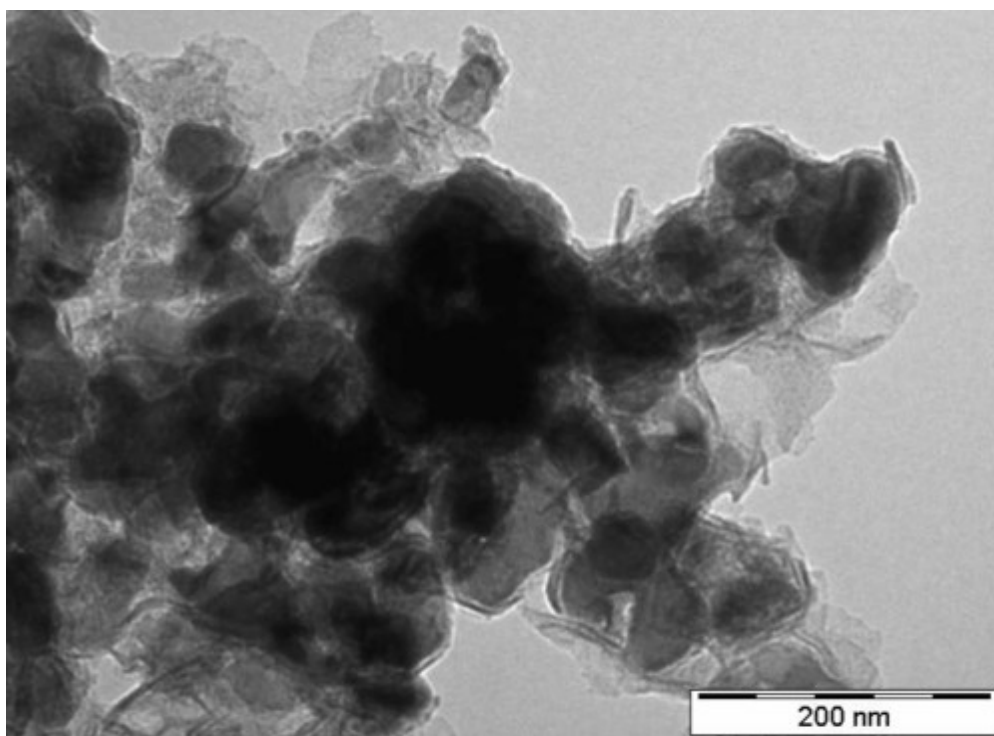
Chlorovaný uhlovodík je akceptorem elektronu a elementární nanoželezo je donorem elektronu. V případě chlorovaných uhlovodíků lze napsat zobecněnou reakci:



Nulmocné nanoželezo je silné redukční činidlo a snadno reaguje s rozpuštěným kyslíkem a do jisté míry také s vodou za vzniku vodíku. To je příčinou nárůstu pH a snížení oxidačně redukčního potenciálu. Vysoce redukční prostředí je způsobeno vysokou spotřebou kyslíku za vzniku molekulárního vodíku. Zvýšené pH podporuje biodegradaci.

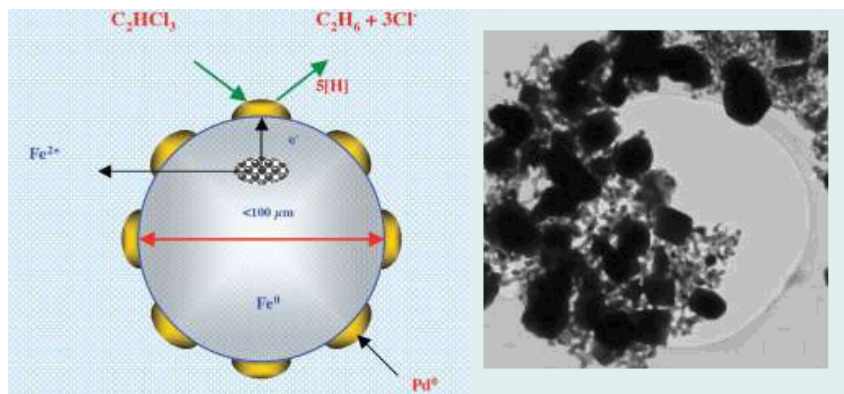
### 2.3 Technická data nanoželeza Nanofer a Toda

Jádro nanoželeza pocházejícího z Olomouce (Nanofer 25S) je tvořeno nulmocným železem, okolo kterého je nanesen surfaktant, oxid železa  $\text{FeO}$ . Hmotnostní obsah pevného podílu je 20 % a hmotnostní obsah  $\text{Fe}^0$  v pevném podílu je přibližně 85 %. Další látky v pevném podílu jsou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  a C. V kapalně fázi je přítomný organický stabilizátor. Hmotnostní obsah  $\text{Fe}^0$  v disperzi je 17 %. Nanočástice jsou sférické, jejich velikost je do 50 nm a mají černou barvu. Hustota nulmocného nanoželeza je  $7\,870\text{ kg/m}^3$ , hustota  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je  $5\,700\text{ kg/m}^3$  a hustota disperze je  $1\,210\text{ kg/m}^3$ . Nanoželezo je expedováno v ocelových sudech, vyložených PE vakem s objemem 25 nebo 50 kg. Malá balení do 1 kg jsou expedována v plastových dózách. Na přepravu nejsou kladeny zvláštní nároky. Nanočástice nulmocného železa jsou velmi reaktivní a postupně se oxidují na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , za současného poklesu obsahu  $\text{Fe}^0$ . Pevný podíl může po delší prodlevě po naplnění do obalů sedimentovat, a proto je nutné před aplikací disperzi v původním obalu homogenizovat. Je třeba omezit styk disperze se vzduchem, nevystavovat ji zvýšeným teplotám, zpracovat ji v co nejkratším čase a vyvarovat se dlouhodobému skladování.



*Obr. 2.3-1: Nanočástice nulmocného železa Nanofer 25S*

Nanoželezo, vyráběné Japonskou firmou Toda Togyo Corporation, je přepravováno v ocelových sudech vyložených PE vakem. Jeho hustota je  $1\,200\text{ kg/m}^3$  ( $1\,150\text{--}1\,250\text{ kg/m}^3$ ) a jeho podíl v suspenzi je 11 % (5–17 %). Suspenze dále obsahuje 6 % (12–1 %) oxidu železa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a 3 % (2–4 %) polymeru. Hmotnostní podíl vody je 80 % (75–85 %).



Obr. 2.3-2: Nanočástice nulmocného železa Toda

## 2.4 Typy nanočástic

S elementárním nanoželezem se dá dále pracovat v čisté formě, ale většinou se používají jeho různé modifikace. Jedná se o :

- jednoduché nanočástice elementárního železa o rozměrech 80 nm, většinou pokryté vrstvou oxidu železitého nebo magnetitu
- bimetalické nanočástice s přidavkem ušlechtilého kovu či nanočástice jiného kovu než železa v řádu 0,1 %: Fe/Pd, Al, Cu/Al, Pd/Zn, apod.
- povrchově upravené nanočástice – přidání hydrofilních a hydrofobních polymerů pro degradaci DNAPL fáze
- emulsifikované nanočástice založené na částicích nulmocného nanoželeza emulgovaných surfaktanty například ve směsi jedlého oleje a vody (patent NASA)

Výhodou nanoželeza je, že nebyly zjištěny žádné toxické účinky. Na rozdíl od železných pilin milimetrových rozměrů má nanoželezo 10krát až 100krát větší povrch. Tudíž je i jeho reaktivita mnohem větší, protože reakcí se účastní pouze povrchové

vrstvy. Díky svým rozměrům se nulmocné nanoželezo dostane téměř kamkoli, a protože se jeho hustota blíží hustotě vody, neklesá a je unášeno vodou.

## 2.5 Dechlorace PCB nanoželezem

Nulmocné nanoželezo se při dechloraci chová jako donor elektronů (redukční činidlo) a aromatické uhlovodíky jsou akceptorem elektronů a z pohledu reakce redukovanou sloučeninou.



Tyto reakce probíhají ve vodě, jako transportním mediu, za normálního tlaku a teploty. Po kinetické stránce je redukce zdlouhavá. Redukci je možné mnohonásobně urychlit použitím bimetalových částic.

Dechlorace jednotlivých kongenerů PCB závisí na rozložení chóru na bifenylovém skeletu. Bylo prokázáno, že kongenery s absencí chlóru na orto pozicích jsou reaktivnější než kongenery s obsazenou orto pozicí. Mají vyšší počáteční rychlost dechlorace a jsou dechlorovány ve větším rozsahu.

## 2.6 Dechlorace TCE a PCB nanoželezem s příměsí paladia

Studie ukázaly, že kromě železa i jiné kovy, například zinek nebo titan, dokáží odštěpit halogenový atom v organických sloučeninách a dokonce s rychlejším průběhem. Bylo zjištěno, že paladium přidané k železu má katalytické schopnosti a může úplně dehalogenizovat mnoho alifatických a cyklických sloučenin na uhlovodíky.

Při prvním testu byla zkoumána reaktivita syntetizovaných částic nanoželeza pro dechloraci TCE. Do vodného roztoku TCE bylo přidáno železo, železo s přídavkem paladia, nanoželezo, respektive nanoželezo obohacené o paladium. Vzorky s přidaným železem a slepý vzorek byly umístěny na rotační třepačku a byly míchány při pokojové teplotě. V pravidelných intervalech bylo odebráno 0,5 ml z každého vzorku a extrahováno. Koncentrace TCE byla analyzována plynovým chromatografem

a uhlíkové produkty byly identifikovány pomocí plynového chromatografu hromadné spektrometrie. Množství TCE ve slepém vzorku a ve vzorku s komerčním železným prachem zůstalo relativně konstantní během 3 hodinového pokusu. TCE bylo úplně dechlorováno komerčním železným prachem s příměsí paladia během 2 hodin, syntetizovanými nanočásticemi železa během 1,7 hodin a syntetizovanými bimetalovými nanočásticemi během méně než 0,25 hodin. V roztocích obsahujících nanočástice byly objeveny nechlorované uhlovodíky (ethan, propan, propen, butan, buten a pentan).

Při druhém testu byla zkoumána reaktivita syntetizovaných částic nanoželeza pro dechloraci PCB. Do ethanolového-vodného roztoku Arocloru 1254 bylo přidáno nanoželezo respektive nanoželezo s příměsí paladia. Následovalo míchání na rotační třepačce při pokojové teplotě. Po 17 hodinách byly vzorky odebrány, extrahovány a analyzovány. Ve slepém vzorku byla pozorována jen malá změna koncentrace, což svědčí o skutečnosti, že PCB není dechlorováno ve vzorku neobsahujícím kovové částice. V přítomnosti syntetizovaného nanoželeza s příměsí paladia bylo PCB úplně dechlorováno a v roztoku s nanoželezem byla pozorována jen částečná redukce PCB. Nahromadění bifenyly bylo pozorováno u obou vzorků. Naopak nízká degradace PCB byla pozorována s komerčním železným prachem při stejných podmínkách.

Syntetizované nanočástice železa byly více reaktivní než komerční železný prach, díky svému vysokému měrnému povrchu a vysoké povrchové reaktivitě. Bimetalové částice nanoželeza a paladia byly dokonce více reaktivní než čisté nanoželezo. Paladium by mohlo sloužit jako katalyzátor urychlující disociaci chlorovaných uhlovodíků. Přidáním paladia na povrch nanoželeza se významně snižuje oxidace železa, a tudíž se konzervuje reaktivita nulmocného železa. [2]

## **2.7 Nulmocné železo – podporující dechloraci PCB při vysokých teplotách**

Protože je možné PCB odstranit také spalováním, bylo v následujícím experimentu sledováno, jak se PCB dechloruje s přidáním nulmocného železa při různých teplotách.

Do roztoku Arocloru 1221 bylo přidáno nulmocné železo a vzorky byly zahřívány v muflové peci při teplotě 200–600 °C. Vzorky byly extrahovány a analyzovány plynovým chromatografem a plynovým chromatografem hromadné spektrometrie. Rozsah přeměny izomerů se stejnou molekulovou váhou byl vypočítán za předpokladu, že všechny kongenery PCB jsou porovnatelné FID ionizační schopností, a že vzájemná plocha píků zůstane stálá po přeměně více chlorovaných kongenerů na méně chlorované. Při teplotě 200 °C a nižší nastal malý pokles PCB. Začínající výrazná dechlorace nastala při 300 °C (rozsah přeměny 78 %). Od 400 °C byla pozorována téměř úplná dechlorace produktu (bifenyly) okolo 95 %, vytvořená z celkové směsi kongenerů. Při 500 °C začal bifenyl ubývat. Celkový výnos všech kongenerů chlorbifenyly také poklesl (na 95 % respektive 2 % přeměny). To může být způsobeno oxidací nebo kondenzačními reakcemi, které produkují polární, či nepolární produkty. Byly pozorovány sloučeniny, jako ftalát esteru a alifatické uhlovodíky, pravděpodobně odvozené od bifenyly.

Pro teplotu 400 °C byl připraven test sledující kinetiku dechlorace PCB. Čas ohřívání se měnil mezi 10 minutami a 1 hodinou. Většina dechloračních reakcí nastala během prvních 10 minut. Kongenery PCB s nižším obsahem chlóru byly dechlorovány efektivněji. Podobné výsledky byly zjištěny při použití Arocloru 1254, který obsahuje okolo 28 % tetrachlorbifenyly, 55 % pentachlorbifenyly a 17 % hexachlorbifenyly. Po 10 minutách zahřívání na teplotu 400 °C byla směs Arocloru 1254 z 93 % přeměněna na směs skládající se z 83 % bifenyly a 15 % monochlorbifenyly. Po dalších 20 minutách ohřívání byl bifenyl jediný pozorovaný produkt.

Nulmocné železo podporuje dechloraci PCB i při vysokých teplotách. Nejvíce bylo PCB dechlorováno na bifenyl při teplotě 400 °C během prvních 10 minut. Při této teplotě je dechlorační produkt bifenyl stabilní. Při teplotách vyšších než 500 °C nastala dechlorace a bifenyl se rozložil na alifatické uhlovodíky. [1]

### **3 Lokalita Rožmitál pod Třemšínem**

V areálu bývalé obalovny drti podniku SSŽ Karlovy Vary se od počátku 80. let do roku 1986 používal Delor 103, který patří mezi nízkochlorované směsi PCB. Byl zde používán lehký topný olej k vytápění. V roce 1986 byl zjištěn havarijný únik ropných látek (NEL) a polychlorovaných bifenyly. Přítomnost těchto látek byla zjištěna v toku Vlčava a v domovních studních osady U Pátého hamru.

Následným průzkumem bylo v areálu obalovny zjištěno silné znečištění podzemní vody polychlorovanými bifenyly. Dále bylo zjištěno znečištění zeminy PCB a NEL v prostoru betonových van, v nichž stály ohřívací a zásobovací nádrže a v místě ohřevu Deloru. Obsahy PCB v zemině se pohybovaly v řádu 10–100 mg PCB/kg.

Z tohoto důvodu byly provedeny dva sanační zásahy. V roce 1987 byly vyhloubeny vrty po jižním a jihozápadním obvodu obalovny do oblouku – působící jako hydraulická clona, aby došlo k zabránění úniku kontaminace do okolí areálu a bylo započato sanační čerpání. Čerpání probíhá pulzním způsobem, voda je čištěna v sanační stanici na aktivním uhlí. Počátkem 90. let byl proveden druhý sanační zásah, kdy bylo provedeno odtěžení zeminy s obsahem PCB větším než 6 mg/l. Na meziskládce byla zemina dekontaminována a se zbytkovou koncentrací NEL byla vrácena na místo odtěžení a zde byla dále dekontaminována metodou biodegradace a následně zatrávněna.

V současné době probíhají sanační a monitorovací práce.

#### **3.1 Aktuální stav znečištění PCB**

V podzemní vodě byl v 8 z 25 sledovaných objektů celoročně překročen cílový limit látky PCB 600 ng/l. V podzemní vodě stále dochází v některých vrtech k výkyvům koncentrací PCB, způsobených mobilizací reziduálního znečištěním v horninovém prostředí srážkovou činností nebo kolísáním hladiny podzemní vody. Voda čerpána z jámy, v těsné blízkosti zatěsněného prostoru, indikuje reziduální kontaminaci v jejím podloží trvale vysokými koncentracemi PCB v čerpané vodě. Laboratorní analýzy vzorků povrchové vody z Vlčavy pod obalovnou a z jezírka od roku 2000 nevykazují znečištění látkou PCB. Koncentrace PCB jsou pod 3 ng/l .



### 3.2 Laboratorní experimenty

V období listopad 2006 – červen 2007 byla provedena série laboratorních testů pro ověření účinnosti nulmocného železa na odstranění kontaminace PCB z vody a nalezení optimálních podmínek pro průběh reakce. Byl sledován pouze obsah indikátorových kongenerů 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180.

V první fázi pokusů byl sledován vliv množství přidaného nanoželeza na účinnost odbourávání PCB. Už pro koncentrace pod 0,2 g Fe<sup>0</sup>/l byl zaznamenán pokles koncentrací PCB. Pro dosažení sanačního limitu 600 ng PCB/l je optimální dávkování mezi 1 a 5 g nulmocného nanoželeza na 1 litr vody. [7]

Ve druhé fázi pokusů byla sledována kinetika procesu odbourávání. Pro tři vybrané koncentrace byla sledována kinetika odbourávání až po dobu 70 dnů. Z výsledků pokusů vyplývá, že v laboratorních podmínkách je reakce velmi rychlá. K odbourání dojde v řádu několika hodin, respektive dnů, a dále se již koncentrace PCB s časem nemění. Z nárůstu hodnot redoxního potenciálu po 70 dnech lze usuzovat, že se vyčerpala redukční síla nanoželeza a došlo k jeho pasivaci. [6]

### 3.3 Závěry laboratorních testů

- Použití nanoželeza se ukázalo jako účinná metoda pro odstranění PCB, a není nutná žádná speciální úprava vody před vlastní aplikací nanoželeza.
- Optimální přírůstek nanoželeza se pohybuje mezi 1 a 5 g Fe (Toda) na 1 litr. [7]
- Reakce je velmi rychlá, v laboratorních podmínkách proběhne v řádu dní. Nedojde však k úplné dechloraci PCB.
- Průběh reakce je sledován pouze na základě analýzy indikátorových kongenerů, celkové složení směsi kongenerů není známo. Nebyla sledována účinnost a kinetika dechlorace atomů Cl z jednotlivých pozic na molekule bifenyly.
- Vliv zeminy na průběh dechlorace nebyl v průběhu laboratorních testů sledován. Lze předpokládat zpomalení reakce, při použití in-situ, oproti laboratorním experimentům, provedeným pouze s kontaminovanou vodou. [6]

## 4 Praktická část

### 4.1 Cíle etap praktické části

První etapa pokusů byla zaměřená na porovnání kinetiky a efektivity dechlorace PCB pomocí nanoželeza Toda a olomouckého nanoželeza Nanofer 25S. Cílem pokusů bylo sledování kinetiky chemických reakcí ve vzorcích vody z jímky ze zkoumané lokality a porovnání účinnosti obou typů nanoželeza.

Cílem druhé etapy pokusů bylo sledování vývoje koncentrace PCB při opakované aplikaci nanoželeza. Bylo testováno, zda při opakované aplikaci nanoželeza začnou znovu probíhat dechlorační reakce a účinnost reakce při opakované aplikaci nanoželeza.

Ve třetí etapě pokusů bylo zjišťováno, jak se PCB sorbují na jednotlivé typy nanoželeza a na oxid železnatý, jestli sorpci ovlivňuje surfaktant, který je na povrchu nulmocného nanoželeza. Dále bylo zkoumáno, jak bude nanoželezo dechlorovat PCB, bude-li do vzorku přidána zemina a jak se budou PCB sorbovat v tomto případě.

#### 4.1.1 Použité materiály

Vzorek vody kontaminované PCB pochází z lokality Rožmitál pod Třemšínem a zdrojem PCB je Delor 103. Tato směs patří mezi nízkochlorované směsi PCB a obsahuje 60–65 % trichlorbifenyly, 25 % tetrachlorbifenyly, 5–10 % dichlorbifenyly, a dále pak v malé míře penta- a hexachlorované bifenyly. Celkový obsah indikátorových kongenerů v kontaminované vodě se pohybuje okolo 2 000 ng/l. Podíl kongeneru 28 je 82 %, kongeneru 52 je 16 %, kongeneru 101 je 1 % a součet podílů kongenerů 118, 153, 138 a 180 je 1 %.

Pro testy bylo použito nanoželezo Toda, které je komerčním produktem japonské firmy (RNIP-10E, LOT NO. 081001) a nanoželezo Nanofer 25S připravené na Univerzitě Palackého v Olomouci (NANOFER 25S). Oba tyto produkty byly vyrobeny tzv. suchou cestou. Liší se složením a morfologií oxidické vrstvy kolem jádra z  $\text{Fe}^0$ , a také složením a množstvím použitého surfaktantu v suspenzi.

Nanoželezo je dodáváno ve formě vodné suspenze  $\text{Fe}^0$ . Před použitím při laboratorních testech je nutné připravit pracovní suspenzi, která je méně koncentrovaná a umožní dávkování potřebného množství pipetováním s požadovanou přesností. Do odměřeného množství destilované vody nebo roztoku bromidu draselného je naváženo přesné množství odstředěné suspenze. Následně je suspenze dispergována pomocí tyčového mixéru po dobu minimálně 10 minut. Takto připravená suspenze je uchovávána ve skleněné nádobě a před každou aplikací je nutné suspenzi znovu dispergovat.

Přesnou koncentraci železa jsme zjistili následujícím způsobem: přesné množství zhomogenizované suspenze jsme rozpustili v koncentrované kyselině chlorovodíkové, doplnili do 1 litru destilovanou vodou a roztok měřili na ICP/OES.

#### 4.1.2 Laboratorní postup

Vzorky byly třepány po celou dobu trvání testů na rotační třepačce PlunoTech, s dobou zdržení v krajních pozicích (doba bez rotace) 1 minuta při laboratorní teplotě.



*Obr. 4.1-1: Rotační třepačka PlunoTech*

Při odběru byly vzorky filtrovány přes filtr ze skleněných vláken Whatman GF/C (Ø47 mm), a u všech vzorků bylo měřeno pH a redoxní potenciál multimetry WTW (Multi 340i a Multi 350i), pomocí sond k tomu určených.

Následně byly vzorky odeslány do laboratoře VŠCHT.



*Obr. 4.1-2: Filtrace vzorků*

### 4.1.3 Analýza PCB

Vzorky byly analyzovány plynovým chromatografem HP 5890 s automatickým dávkovačem HP 6890. Koncentrace vybraných kongenerů byla zjišťována následujícím způsobem. K 1 litru kapalného vzorku bylo přidáno 10 ml hexanu, kterým byla voda extrahována 2 hodiny na třepačce. Po ukončení extrakce byla horní organická fáze oddělena pomocí nástavce. Pevné vzorky se nechaly vyschnout na vzduchu při teplotě místnosti po dobu 48 hodin. Vysušený vzorek se rozdělil na sítech a pro analýzu se použil podíl o velikosti zrn menší než 1,0 mm. Extrakce vzorku se prováděla v mikroextraktoru na vodní lázni. Jako extrakční činidlo bylo použito 10 ml hexanu. Při extrakci se rozpouštědlo ve spodní zkumavce vařilo, páry kondenzovaly v chladiči a zkondenzované rozpouštědlo protékalo vrstvou vzorku zpět do zkumavky s vroucím rozpouštědlem. Pro dokonalé vyextrahování je nutná doba extrakce 4 hodiny.

Následně byly ze vzorku odstraněny interferující látky. Většinu interferujících látek lze odstranit eluční chromatografií na florisilu. Chromatografická analýza se provádí na plynovém chromatografu vybaveném křemennou kapilární kolonou s chemicky vázanou nepolární silikonovou fází, automatickým dávkovačem, ECD a v režimu s programovanou teplotou. Nejprve se provede dvakrát nástřik standardního

roztoku indikátorových kongenerů a zaznamenaná chromatogram. Poté se nastříknou, rovněž dvakrát, připravené reálné vzorky. Kvantitativní vyhodnocení výsledků analýzy je prováděno srovnáním ploch píků indikátorových kongenerů v chromatogramu vzorku a chromatogramu externího standardu o známé koncentraci. Výpočet obsahu PCB se provádí pro každý indikátorový kongener podle vzorce:

$$c_x = c_s \cdot \frac{A_x}{A_s} \cdot \frac{V}{m}$$

kde  $c_x$ ,  $c_s$  je koncentrace indikátorového kongeneru v analyzovaném vzorku (x) a standardním roztoku (s) ( $\mu\text{g/ml}$ ,  $\mu\text{g/g}$ ),  $A_x$ ,  $A_s$  je plocha píku indikátorového kongeneru v chromatogramu vzorku a standardu (podle údaje integrátoru),  $V$  je objem extraktu vzorku (ml) a  $m$  je navážka vzorku pro extrakci (g).

Vyhodnocení bylo provedeno pro všechny měřené kongenery. U indikátorových kongenerů byla vyhodnocena koncentrace, tyto výsledky jsou uvedeny v textu. Změny v obsazích neindikátorových kongenerů byly provedeny pomocí vyhodnocení změny plochy píku příslušného kongeneru. Tyto informace jsou doplňující a jsou uvedeny v přílohách C a D.

## 4.2 První etapa pokusů

První etapa pokusů byla zaměřena na porovnání kinetiky dechlorace. Cílem pokusu je pozorování kinetiky chemických reakcí a srovnání účinnosti nanoželeza Toda a nanoželeza Nanofér 25S.

### 4.2.1 Laboratorní postup

Zvolili jsme čtyři odběrové časy: 1 týden, 2 týdny 1 měsíc a 2 měsíce. Pro každý odběr jsme připravili slepý vzorek (bez přidání suspenze nanoželeza, sloužící pro srovnání), vzorek s nanoželezem Toda a vzorek s nanoželezem Nanofér 25S. Dále jsme připravili vzorky s dvěma dalšími koncentracemi nanoželeza Nanofér 25S, které byly kvůli omezenému množství vody zkoumány pouze ve dvou odběrových časech.

Do 12 litrových vzorkovnic se zábrusem bylo odměřeno po 1 000 ml kontaminované vody. Do prvních 4 vzorkovnic bylo napipetováno 7,5 ml pracovní suspenze Toda, do dalších 4 vzorkovnic bylo napipetováno 7,5 ml suspenze nanoželeza

Nanofer 25S, do 2 vzorkovnic bylo napipetováno 2,5 ml suspenze nanoželeza Nanofer 25S a do posledních 2 vzorkovnic bylo napipetováno 25 ml suspenze nanoželeza Nanofer 25S. Do 4 vzorkovnic bylo odměřeno 1 000 ml kontaminované vody a nebylo přidáno žádné nanoželezo (slepé vzorky). Poté byly vzorkovnice zaizolovány parafilmem a připevněny na třepačku.

V odběrových časech byly vzorky filtrovány a bylo změřeno pH a redoxní potenciál.



*Obr. 4.2-1: Měření pH a redoxního potenciálu*

*Tabulka 4.2-1: Koncentrace  $Fe^0$  zkoumaných vzorků*

Označení vzorku	Objem pipetované suspenze	Přesný obsah $Fe^0$ ve vzorku
Slepý vzorek	0 ml/l	0 mg/l
Toda 7,5 ml/l	7,5 ml/l	1 500 mg/l
Nanofer 2,5 ml/l	2,5 ml/l	3 65 mg/l
Nanofer 7,5 ml/l	7,5 ml/l	1 096 mg/l
Nanofer 25 ml/l	25 ml/l	3 654 mg/l

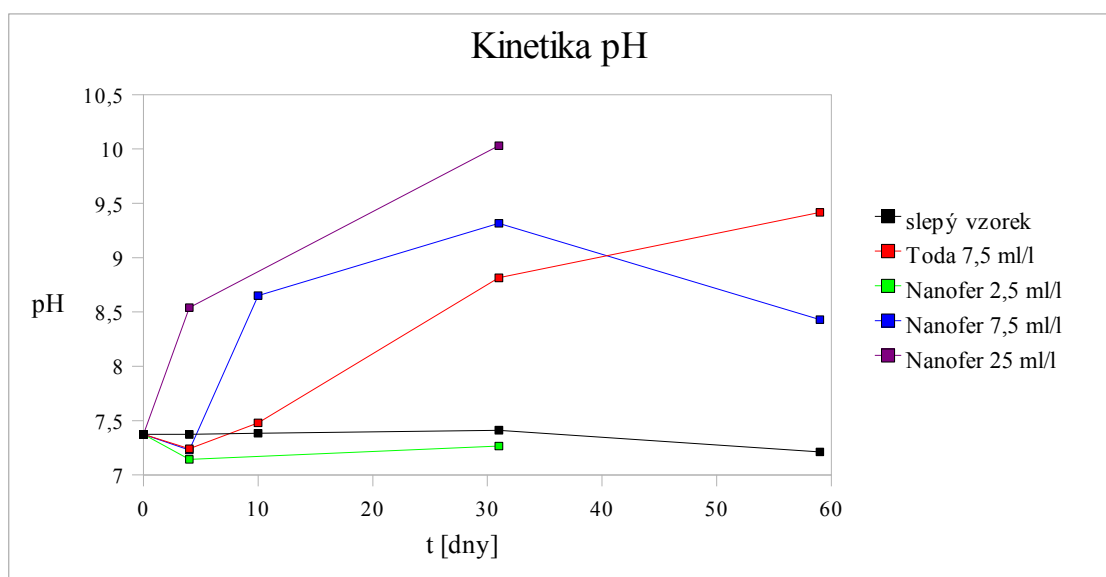
Měření na ICP/OES byly zjištěny přesné koncentrace nanoželeza Toda a Nanofer 25S v dávkovaném množství suspenze, výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.2-1. Zjištěné rozdíly jsou dány jiným množstvím a typem surfaktantu u Nanofer 25S. Vzhledem ke způsobu dávkování i při aplikacích na lokalitě budou porovnávány stejné objemy použitých suspenzí.



## 4.2.2 Vyhodnocení laboratorních testů

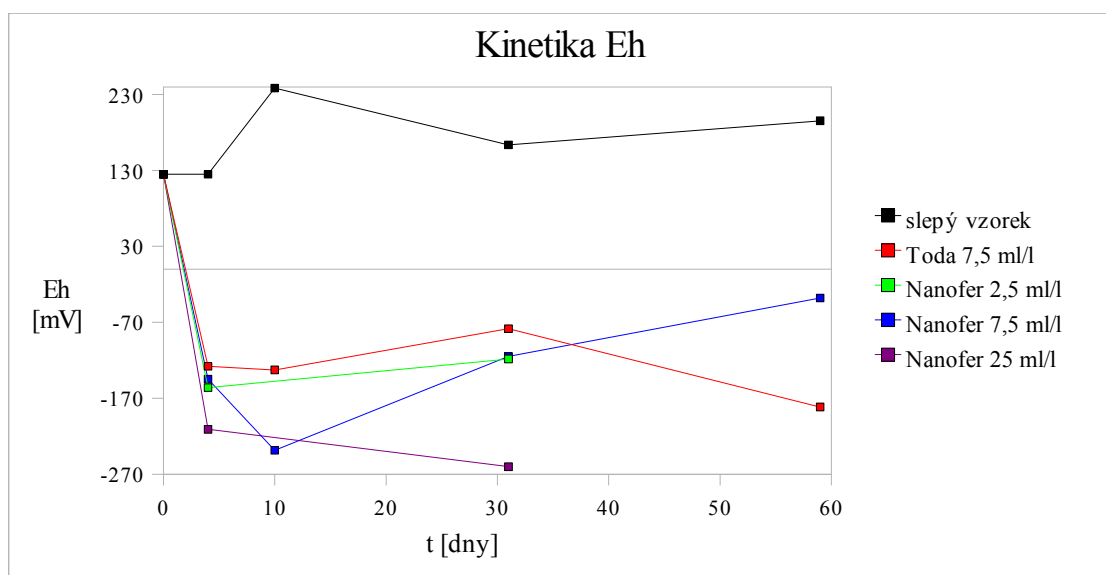
Tabulka 4.2-2: Naměřené hodnoty pH a Eh nasazených vzorků

	1. odběr		2. odběr		3. odběr		4. odběr	
	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]
Slepý vzorek	7,4	125	7,4	238,5	7,4	163,7	7,2	195,4
Toda 7,5 ml/l	7,2	-128	7,5	-132,7	8,8	-78,3	9,4	-181,5
Nanofer 2,5 ml/l	7,1	-156	-	-	7,3	-118,3	-	-
Nanofer 7,5 ml/l	7,2	-145	8,7	-238,6	9,3	-114,9	8,4	-38,1
Nanofer 25 ml/l	8,5	-211	-	-	10,0	-260,2	-	-



Graf 4.2-1: Kinetika pH zkoumaných typů nanoželeza

Z grafu 4.2-1 je vidět, že pH slepého vzorku zůstává konstantní po celou dobu testu. U vzorků Toda 7,5 ml/l, Nanofer 7,5 ml/l a Nanofer 25 ml/l pH vzrostlo, což je způsobeno chemickými reakcemi. U vzorku Nanofer 2,5 ml/l k nárůstu pH nedošlo, patrně kvůli nízké koncentraci nanoželeza ve vzorku.



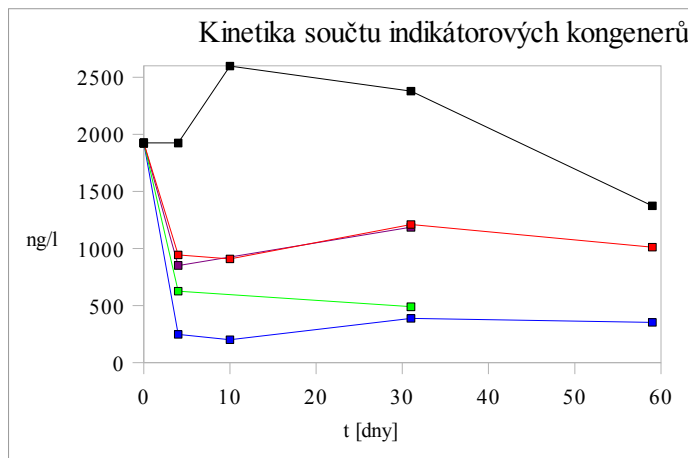
Graf 4.2-2: Kinetika Eh zkoumaných typů nanoželeza

Z grafu 4.2-2 můžeme vyčíst významný pokles redoxního potenciálu v prvních čtyřech dnech u všech vzorků s přidaným nanoželezem. U vzorku Nanofer 7,5 ml/l je pokles výraznější než u vzorku Toda 7,5 ml/l, což svědčí o větší redukční schopnosti v počáteční fázi testu. Po 10 dni se jeho redukční schopnosti snižují a redoxní potenciál se začíná zvyšovat. Po 35 dni je jeho redoxní potenciál vyšší než u vzorku Toda 7,5 ml/l a dá se předpokládat, že nanoželezo Nanofer bude pasivováno dříve než Toda. U slepého vzorku kolísá hodnota Eh v rámci chyby stanovení.

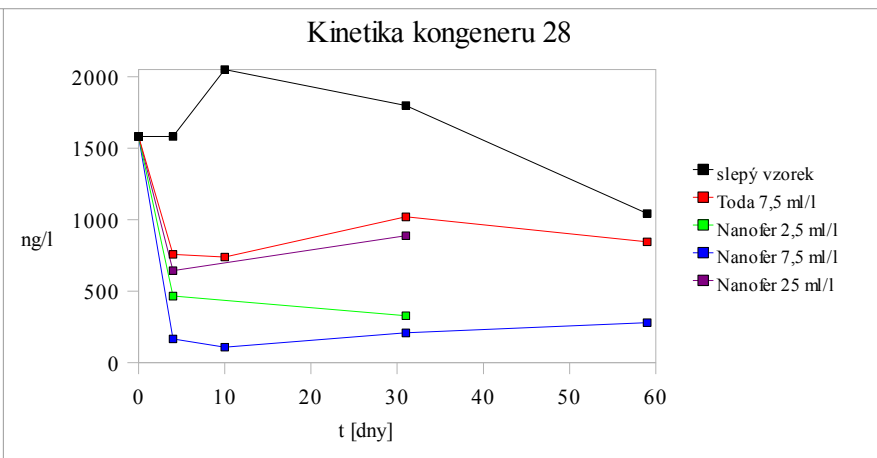
Graf 4.2-3 znázorňuje rychlost odbourávání celkového součtu indikátorových kongenerů PCB. Je patrné, že Nanofer 7,5 ml/l dechloruje PCB lépe než Toda 7,5 ml/l. Ve vzorku Nanofer 2,5 ml/l je nižší koncentrace nanoželeza, a proto dechloruje kongenery s pomalejším průběhem. Naopak Nanofer 25 ml/l má větší koncentraci nanoželeza a dalo by se očekávat, že bude dechlorovat PCB rychleji, než Nanofer 7,5 ml/l. To, že dechloruje ještě méně než Nanofer 2,5 ml/l, může být způsobeno příliš vysokou koncentrací nanoželeza, při které se nanoželezo patrně shlukuje a ztrácí tak své nanovlastnosti. Po 10 dni dochází k mírnému nárůstu koncentrace indikátorových kongenerů PCB. Tento nárůst je patrně způsoben zpětnou desorpcí PCB z povrchu vzorkovnice a z povrchu nanoželeza a jeho oxidu.

Grafy 4.2-4, 4.2-5 a 4.2-6 znázorňují rychlost odbourávání vybraných indikátorových kongenerů PCB a je zde vidět stejný trend jako pro součet indikátorových kongenerů v grafu 4.2-3.

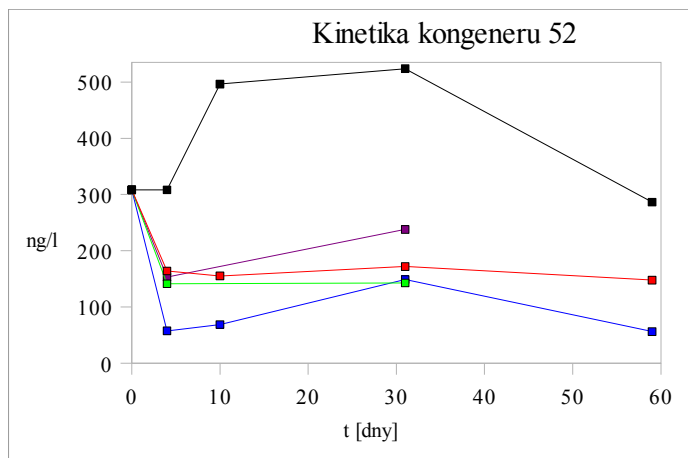




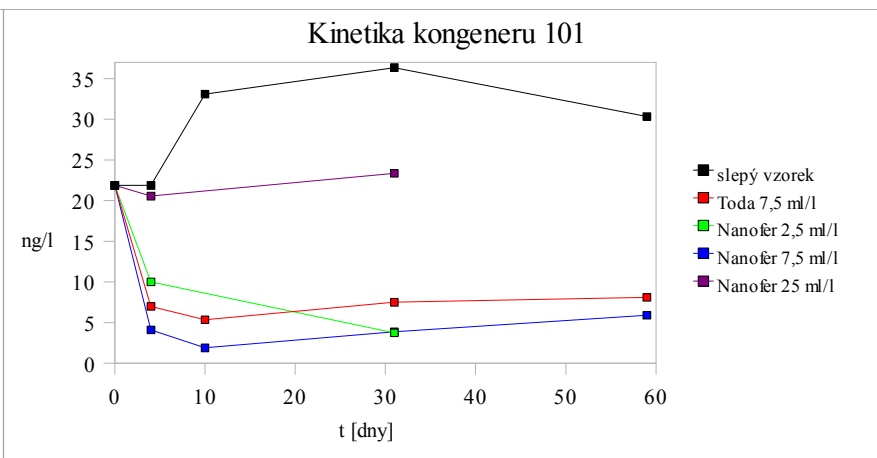
Graf 4.2-3: Kinetika součtu indikátorových kongenerů



Graf 4.2-4: Kinetika kongeneru 28

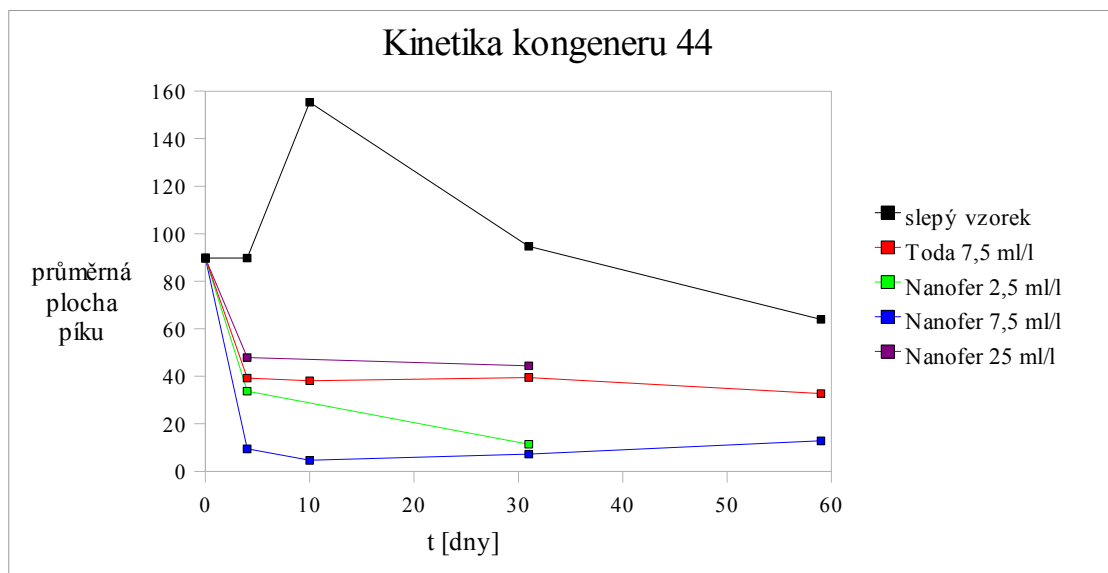


Graf 4.2-5: Kinetika kongeneru 52



Graf 4.2-6: Kinetika kongeneru 101

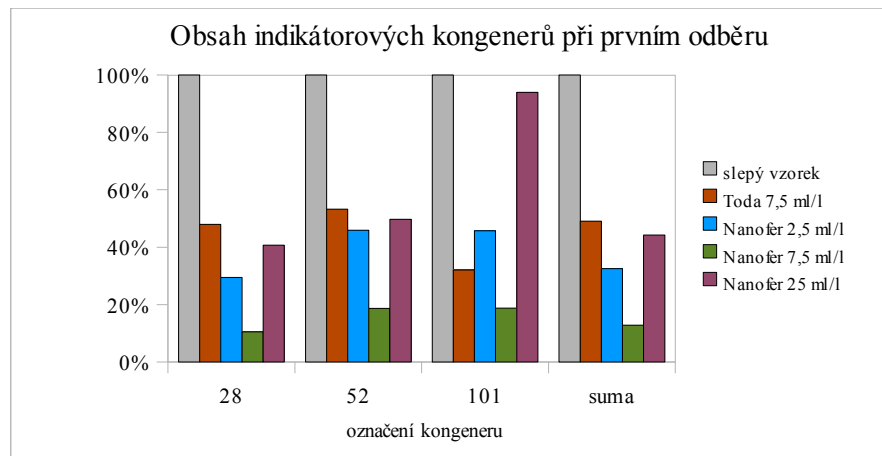
Grafy zobrazující kinetiku dechlorace indikátorových kongenerů 118, 153, 138 a 180 jsou uvedeny v příloze C. Jejich koncentrace je velmi malá a vzhledem ke koncentraci celkového součtu indikátorových kongenerů zanedbatelná.



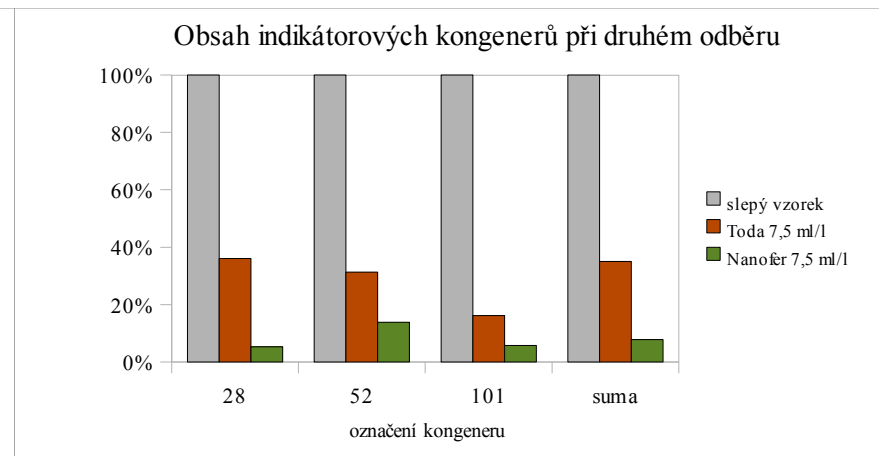
Graf 4.2-7: Kinetika kongeneru 44

Graf 4.2-7 je příkladem dechlorace neindikátorového kongeneru 44. Z grafu je vidět, že Nanofer 7,5 ml/l dechloruje lépe než Toda 7,5 ml/l. Nanofer 2,5 ml/l díky nízké koncentraci dechloruje méně než Nanofer 7,5 ml/l a Nanofer 25 ml/l má ještě horší výsledky dechlorace kvůli své příliš velké koncentraci. Nárůst koncentrace kongeneru 44 ve slepém vzorku je způsobený chybou měření.

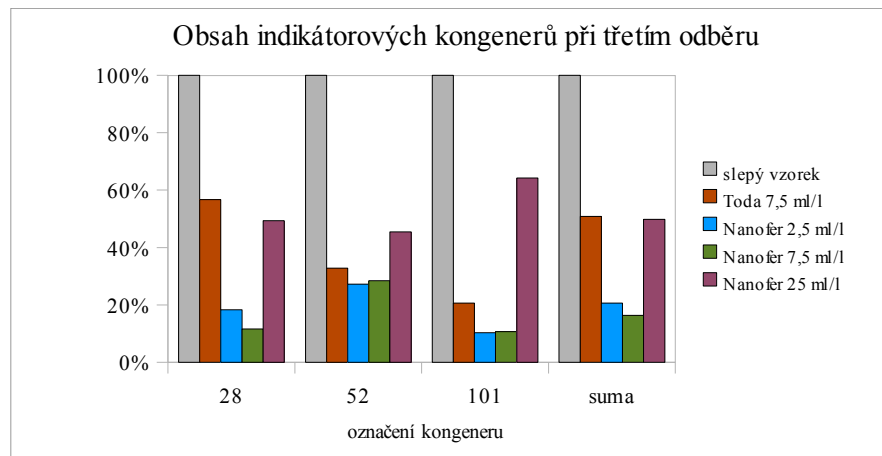
U neindikátorových kongenerů je patrný stejný trend jako u indikátorových. U nížechlorovaných kongenerů nebyl pozorován nárůst koncentrací způsobený dechlorací vícechlorovaných kongenerů. Grafy zobrazující kinetiku dechlorace neindikátorových kongenerů jsou uvedeny v příloze C.



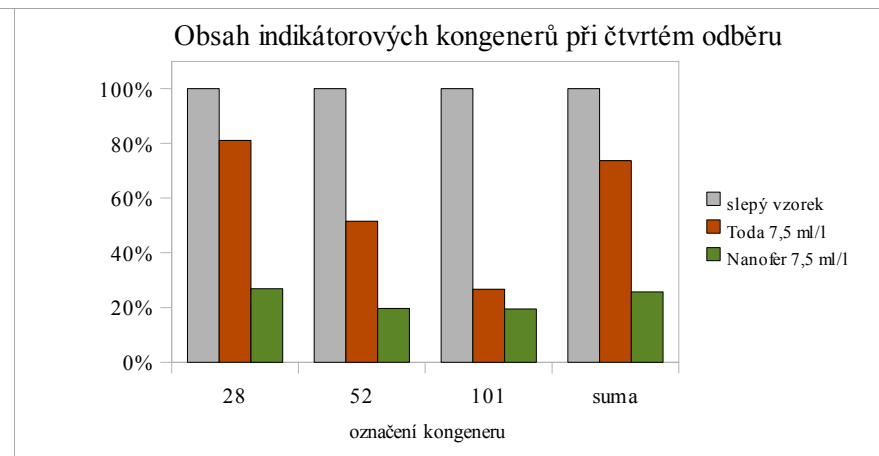
Graf 4.2-8: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase



Graf 4.2-9: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase



Graf 4.2-10: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase



Graf 4.2-11: Indikátorové kongenery ve čtvrtém odběrovém čase

Grafy 4.2-8, 4.2-9, 4.2-10 a 4.2-11 zobrazují relativní podíl koncentrace indikátorových kongenerů 28, 52 a 101 a součet indikátorových kongenerů v jednotlivých vzorcích s přidaným nanoželezem ve srovnání s koncentracemi (100 %) ve slepému vzorku ve čtyřech odběrových časech. Z grafů je vidět, že Nanofer 7,5 ml/l má větší míru dechlorace než Toda 7,5 ml/l. Koncentrace PCB ve vzorku Nanofer 25 ml/l je srovnatelná s koncentrací PCB ve vzorku Toda 7,5 ml/l. U celkového součtu indikátorových kongenerů je patrné, že při aplikaci nanoželeza Nanofer 7,5 ml/l se koncentrace snížila nejvíce. Grafy zobrazující relativní podíl koncentrace indikátorových kongenerů 118, 153, 138 a 180 jsou uvedeny v příloze C.

#### **4.2.3 Závěr první etapy**

Bylo zjištěno, že Nanofer 7,5 ml/l dechloruje PCB s rychlejším průběhem než Toda 7,5 ml/l. Vzhledem k hodnotám redoxního potenciálu dojde k pasivaci nanoželeza Nanofer patrně dříve než u nanoželeza Toda. Koncentrace železa Nanofer 2,5 ml/l je příliš nízká, proto se PCB dechlorují pomaleji a koncentrace PCB zůstává vyšší než u vzorku Nanofer 7,5 ml/l. Naopak při vyšší koncentraci železa Nanofer dochází patrně ke shlukování nanočástic a tím i ke snížení reaktivity, a proto byla koncentrace PCB ve vzorku Nanofer 25 ml/l vyšší, než u vzorku Nanofer 7,5 ml/l.

### **4.3 Druhá etapa pokusů**

Během druhé etapy pokusů byl sledován vývoj koncentrace PCB při opakované aplikaci nanoželeza. K největšímu poklesu koncentrací PCB dochází během prvních dnů po nasazení vzorků a v dalším čase je koncentrace PCB téměř konstantní. Cílem druhé etapy bylo zjistit, zda po opakované aplikaci nanoželeza začnou znovu probíhat dechlorační reakce a zastavení reakce je tudíž způsobeno pasivací železa.

#### **4.3.1 Laboratorní postup**

Zvolili jsme tři odběrové časy: 1 týden, 3 týdny a 5 týdnů. Pro každý odběr jsme připravili slepý vzorek a vzorek s nanoželezem Toda.

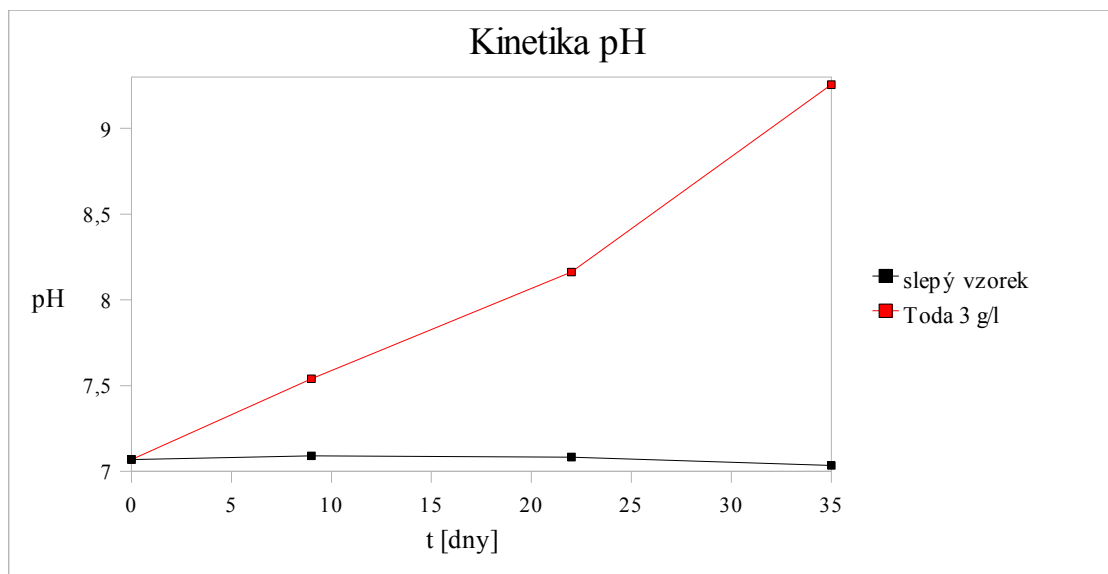
Do 6 litrových vzorkovnic bylo odměřeno po 1 000 ml kontaminované vody. Do 3 vzorkovnic byly nadávkovány 3 g Fe/l (15 ml pracovní suspenze) a 3 vzorkovnice byly bez přídavku nanoželeza. Následně byly vzorky zaizolovány parafilmem a připevněny na třepačku.

V prvním odběrovém čase byl slepý vzorek a vzorek s nanoželezem filtrován, bylo změřeno pH a redoxní potenciál, a tyto dva vzorky byly odeslány na analýzu. Zbylé vzorky s přidaným nanoželezem byly také filtrovány pro odstranění zreagovaného nanoželeza, byly přelity do nových zábrusových vzorkovnic a následně do nich bylo napipetováno 15 ml čerstvé pracovní suspenze. Slepé vzorky byly také filtrovány, pro zachování stejných podmínek pro všechny vzorky. Poté byly všechny čtyři vzorky zaizolovány a připevněny na třepačku. Ve druhém odběrovém čase byl jeden slepý vzorek a vzorek s nanoželezem filtrován. Bylo změřeno pH a redoxní potenciál, a tyto dva vzorky byly odeslány na analýzu. Zbylý slepý vzorek a vzorek s přidaným nanoželezem byl filtrován, zreagované nanoželezo bylo odstraněno a vzorky byly přeneseny do nových zábrusových vzorkovnic. Do vzorku Toda bylo napipetováno 15 ml čerstvé pracovní suspenze. Vzorky byly zaizolovány a upevněny na třepačku. Ve třetím odběrovém čase byly oba vzorky filtrovány, bylo změřeno pH a redoxní potenciál a byly odeslány na analýzu.

#### 4.3.2 Vyhodnocení laboratorních testů

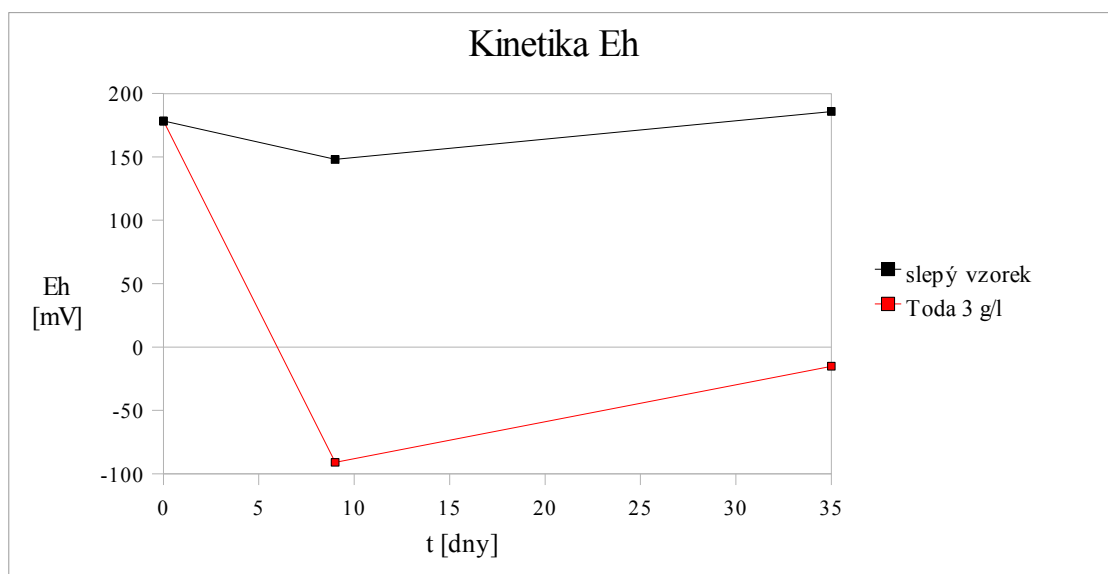
*Tabulka 4.3-1: Naměřené hodnoty pH a Eh*

	nasazení		1. odběr		2. odběr		3. odběr	
	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]	pH	Eh [mV]
Slepý vzorek	7,1	178,3	7,1	148	7,1	70,1	7,0	185,8
Toda (3g Fe/l)	-	-	7,5	-91	8,2	61,1	9,3	-15,2



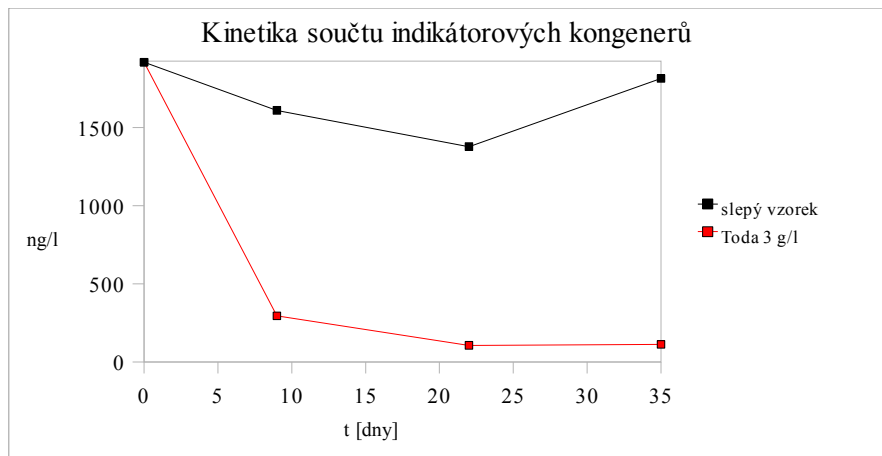
*Graf 4.3-1: Kinetika pH*

Z grafu 4.3-1 je patrné, že pH slepého vzorku zůstává konstantní po celou dobu testu. Ve vzorku Toda 3 g/l pH vzrostlo díky chemickým reakcím probíhajícím ve vzorku.

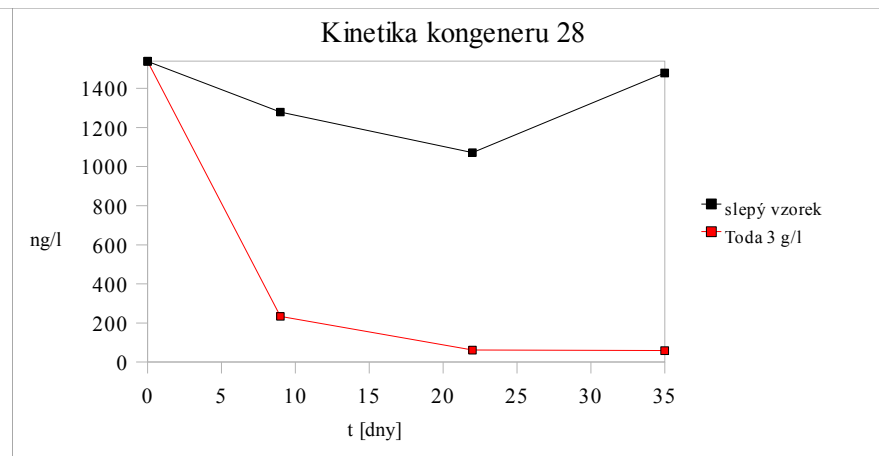


*Graf 4.3-2: Kinetika Eh*

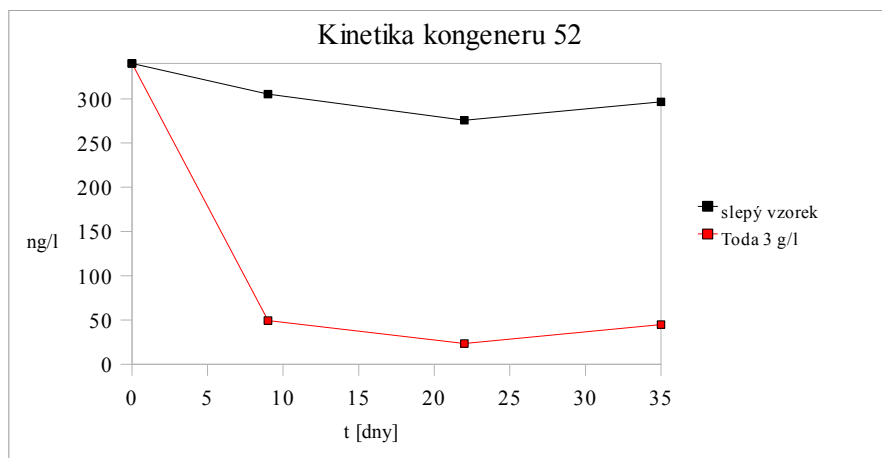
Při měření druhého odběru v 22 dni od nasazení vzorků došlo k chybě měření, a byly vzloučeny z grafu.



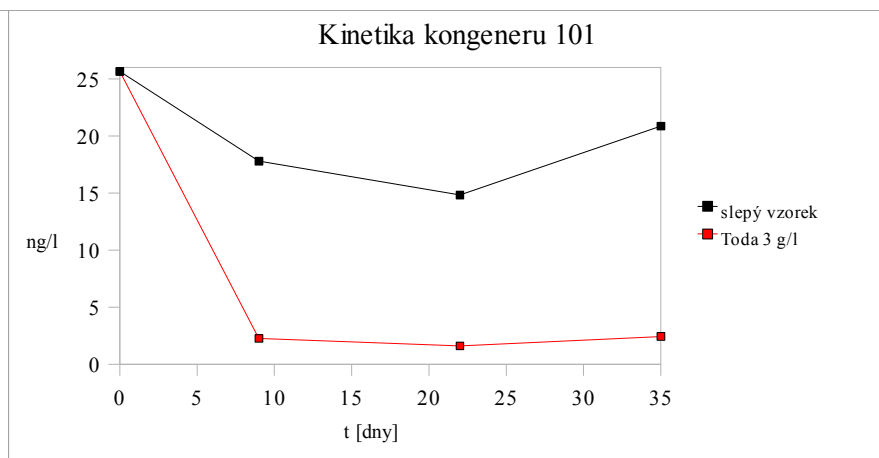
Graf 4.3-3: Kinetika součtu indikátorových kongenerů



Graf 4.3-4: Kinetika kongeneru 28



Graf 4.3-5: Kinetika kongeneru 52

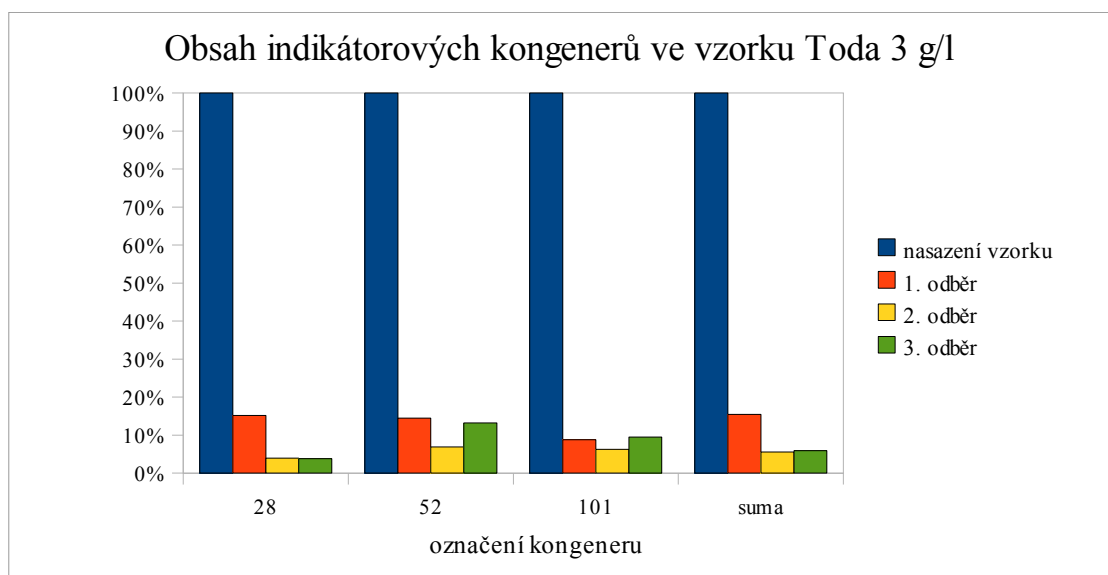


Graf 4.3-6: Kinetika kongeneru 101

Graf 4.3-3 znázorňuje rychlost odbourávání celkového součtu indikátorových kongenerů PCB. K největšímu poklesu koncentrace došlo v prvních devíti dnech. Po první aplikaci nanoželeza se součet koncentrací indikátorových kongenerů snížil o 84,6 %. Po druhé aplikaci nanoželeza se součet koncentrací snížil o 64,0 % vzhledem k první aplikaci a po třetí aplikaci se zvýšil o 5,9 % vzhledem k druhé aplikaci. Součet indikátorových kongenerů se vzhledem k součtu indikátorových kongenerů při nasazení vzorků snížil po první aplikaci o 84,6 %, po druhé aplikaci o 94,4 % a po třetí aplikaci o 94,1 %. Třetí aplikace nanoželeza již neměla účinek na dechloraci PCB.

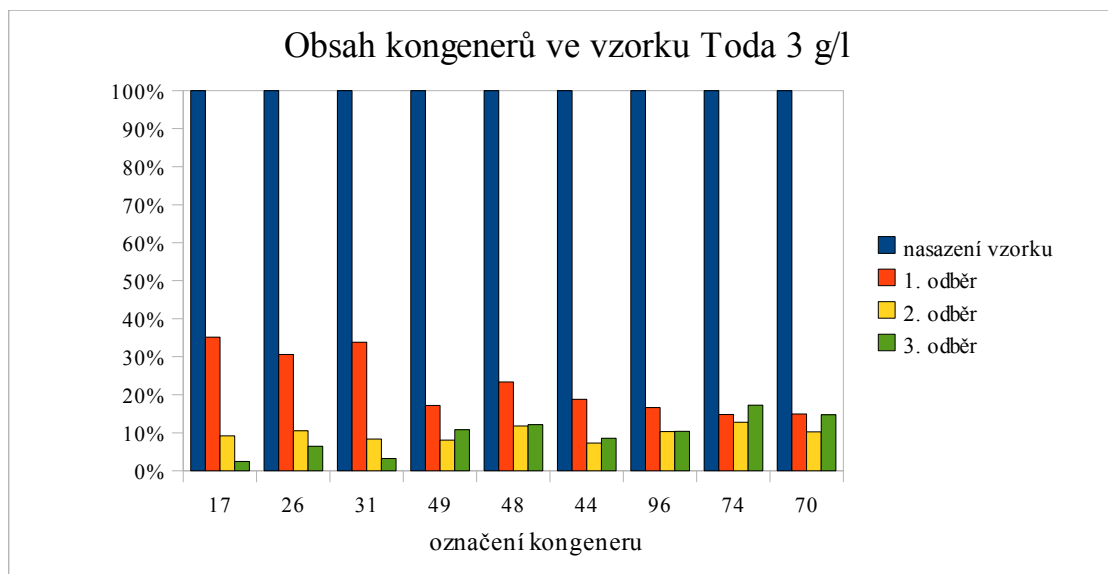
Grafy 4.3-4, 4.3-5 a 4.3-6 znázorňují rychlost odbourávání vybraných indikátorových kongenerů PCB a je zde vidět stejný trend jako u grafu 4.3-3.

Grafy zobrazující kinetiku dechlorace indikátorových kongenerů 118, 153, 138 a 180 a neindikátorových kongenerů jsou uvedeny v příloze D.



*Graf 4.3-7: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 3 g/l*





*Graf 4.3-8: Ostatní kongenery ve vzorku Toda 3 g/l*

Grafy 4.3-7 a 4.3-8 vyjadřují poměr koncentrace kongenerů v odběrových časech vzhledem ke koncentraci kongenerů při nasazení vzorků. Koncentrace indikátorových i neindikátorových kongenerů ve slepém vzorku zůstala po celou dobu testu konstantní a grafy jsou uvedeny v příloze D.

Z grafu 4.3-7 je vidět, že při opakovaném přidávání nanoželeza, koncentrace indikátorových kongenerů klesá. Z celkového součtu indikátorových kongenerů je patrné, že při opakované aplikaci nanoželeza koncentrace PCB klesla o 85 % po první aplikaci a o 94 % po druhé aplikaci nanoželeza. V grafu 4.3-11 je vidět, že se koncentrace kongenerů ve vzorku s nanoželezem Toda po první i druhé aplikaci sníží.

### 4.3.3 Závěr druhé etapy

Bylo zjištěno, že po druhé aplikaci nanoželeza začnou znovu probíhat dechlorační a oxidačně-redukční reakce a koncentrace PCB se dále snižuje. Po první aplikaci došlo ke snížení koncentrace součtu indikátorových kongenerů o 85 % a po druhé aplikaci klesla jejich koncentrace o 94 %. Bez přidání nového nanoželeza by ve vzorku probíhaly dechlorační reakce s pomalejším průběhem, respektive by se po několika dnech zastavily. Po třetí aplikaci jsme tento jev nepozorovali, koncentrace součtu indikátorových kongenerů neklesla.

## **4.4 Třetí etapa pokusů**

Cílem třetí etapy pokusů bylo zjistit, jak se PCB sorbují na jednotlivé typy nanoželeza a produkt jejich oxidace. Při sanačních zásazích in-situ vstupuje do reakcí zemina, která může ovlivňovat vlastnosti nanoželeza. Během třetí etapy bylo proto sledováno, jak ovlivňuje dechloraci a sorpci přídavek zeminy. V době nasazení testů nebyla k dispozici zemina z kontaminované oblasti. Tento pokus byl tedy částečně zjednodušen přidáním nekontaminovaného písku a byl sledován podíl sorpce na písek. Při tomto pokusu byly vyhodnocovány pouze indikátorové kongenery.

### **4.4.1 Laboratorní postup**

Do 3 litrových vzorkovnic bylo odměřeno po 1 000 ml kontaminované vody a do vzorkovnic byly přidány 4 g nanoželeza Toda, 4 g nanoželeza Nanofer 25S respektive 4 g oxidu železa FDHK7. Do dalších 3 litrových vzorkovnic bylo odměřeno 1000 ml kontaminované vody a přidáno nanoželezo respektive oxid a dále bylo do každé vzorkovnice přidáno po 50 g písku. Tento písek nebyl kontaminovaný a používá se při kolonových testech. Jeho zrnitost byla méně než 2 mm. Poté byly vzorkovnice zaizolovány parafilmem a připevněny na třepačku. Po měsíci byly vzorky filtrovány a pevná i kapalná fáze byla odeslána k analýze.

#### 4.4.2 Vyhodnocení laboratorních testů

*Tabulka 4.4-1: Koncentrace indikátorových kongenerů PCB*

<b>kapalná fáze [ng/l]</b>				
	kongener 28	kongener 52	kongener 101	suma
slepý vzorek	1265,6	303,4	22,9	1609,7
Toda	348,3	80,7	2,7	443,5
Nanofer 25S	91,2	56,7	2,5	163,0
FDHK7	569,1	129,6	4,6	717,2
slepý vzorek + písek	97,0	41,1	2,6	157,6
Toda + písek	70,4	40,0	1,7	124,8
Nanofer 25S + písek	31,2	57,4	1,3	105,4
FDHK7 + písek	92,2	19,3	1,8	123,5
<b>pevná fáze [mg/kg]</b>				
	kongener 28	kongener 52	kongener 101	suma
Toda	0,379	0,080	0,016	0,498
Nanofer 25S	0,536	0,127	0,013	0,696
FDHK7	0,106	0,038	0,007	0,177
slepý vzorek + písek	0,019	0,015	0,003	0,077
Toda + písek	0,033	0,003	0,004	0,062
Nanofer 25S + písek	0,034	0,010	0,003	0,066
FDHK7 + písek	0,045	0,016	0,004	0,090

*Tabulka 4.4-2: Relativní úbytek koncentrace PCB v kapalně fázi*

slepý vzorek	0 %	slepý vzorek + písek	90 %
Toda 4 g/l	72 %	Toda 4 g/l + písek	92 %
Nanofer 4 g/l	90 %	Nanofer 4 g/l + písek	93 %
FDHK7 4 g/l	55 %	FDHK7 4 g/l + písek	92 %

Z tabulky 4.4-2 je vidět, že ve vzorcích bez přidaného písku se PCB sorbovaly nejvíce na nanoželezo Nanofer, v menší míře pak na nanoželezo Toda, a nejméně se PCB sorbovalo na oxid FDHK7. Tento jev je způsoben tím, že nanoželezo Nanofer je pokryto surfaktantem, který výrazně ovlivňuje sorpci. Ve vzorcích s přidaným pískem se 90 % PCB sorbovalo na písek, což je patrné na vzorku s pískem, bez přídavku železa. Rozdíly mezi železy a oxidem nejsou pro vzorky s pískem patrné.

#### **4.4.3 Závěr třetí etapy**

Z výsledků analýzy vyplývá, že PCB se ve značné míře sorbují na zeminu, je-li ve vzorku přítomná a z části i na nanoželezo, čímž ho pasivují. Zdá se, že nanoželezo se surfaktantem není vhodné pro dechloraci PCB a částečně zkresluje výsledky testů porovnávajících účinnost dechlorace. Neboť při pokusech dochází ve vzorcích s nanoželezem ke snížení koncentrace PCB, jak při samotné dechloraci, která je sledována, tak i při sorpci.

## **Závěr**

Bylo zjištěno, že olomoucké nanoželezo Nanofer s koncentrací 7,5 ml/l dechloruje PCB s rychlejším průběhem než Toda 7,5 ml/l. Z hodnot jejich redoxních potenciálů se dá usuzovat, že u nanoželeza Nanofer 25S dojde k pasivaci dříve, než u nanoželeza Toda. Koncentrace 2,5 ml/l železa Nanofer je příliš nízká, proto se PCB dechlorují pomaleji a koncentrace PCB je vyšší, než u vzorku Nanofer 7,5 ml/l. Naopak při vyšší koncentraci 25 ml/l dochází patrně u železa Nanofer ke shlukování nanočástic, a tím i ke ztrátě nanovlastností a snížení reaktivity. Koncentrace PCB ve vzorku Nanofer 25 ml/l byla srovnatelná s koncentrací PCB ve vzorku Toda 7,5 ml/l.

Výsledky první etapy pokusů a výsledky pilotní aplikace v Rožmitále pod Třemšínem nebyly v této práci porovnávány, kvůli jejímu rozsahu.

Z výsledků druhé etapy pokusů bylo zjištěno, že se při opakované aplikaci nanoželeza snižuje koncentrace PCB. Po druhé aplikaci nanoželeza začaly znovu probíhat dechlorační a oxidačně-redukční reakce ve vzorcích a koncentrace PCB se dále snižovala. Po třetí aplikaci nebyl tento jev pozorován.

Z výsledků analýzy třetí etapy pokusů vyplývá, že PCB se ve značné míře sorbují na zeminu, je-li ve vzorku přítomná a z části i na nanoželezo, čímž ho pasivují. Nanoželezo Nanofer, které je obaleno surfaktantem, není vhodné pro dechloraci PCB, protože při použití tohoto nanoželeza dochází k sorpci v největší míře. Kvůli vysoké sorpci PCB, by bylo vhodné provádět kinetické testy s přítomností kontaminované zeminy z lokality ve vzorcích a vyhodnocovat i pevnou fázi vzorku. Čímž by se odstranilo zkreslení při vyhodnocování dechlorace.

Dalším výzkumem by mohly být pokusy zaměřující se na sorpci PCB, které by zjistily, jestli je proces sorpce vratný a jak se bude kontaminovaná zemina desorbovat v přítomnosti respektive v nepřítomnosti nanoželeza.

## Použitá literatura

- [1] Fei-Wen Chuang: Richard A. Larson: Margaret Scully Wessmen *Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls*. Environmental Science and Technology, 1995, vol 29, No 9
- [2] Chuan-Bao Wang: Wei-Xian Zhang *Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs*. Environmental Science and Technology, 1997, vol 31, No 7
- [3] Jelínek, J.: Sekyrová, B.: Lukeš, J. *Sanační práce a monitoring kvality podzemní a povrchové vody a zeminy v areálu bývalé obalovny živičných směsí SSŽ KV v Rožmitále pod Třemšínem*. Praha: 2006. Závěrečná zpráva za rok 2005
- [4] Matějů, V. *Kompendium sanačních technologií*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o., 2006. ISBN 80-86832-15-5
- [5] Masciangioli, T.: Wei-Xian Zhang *Environmental Technologies at the Nanoscale*. Environmental Science and Technology, 2003
- [6] Novotný, P. *Využití nanočástic nulmocného nanoželeza k odstranění kontaminace PCB*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, 2008. Bakalářská práce
- [7] Peterka, R. *Využití NZVI k redukci kontaminace PCB*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, 2007. Bakalářská práce
- [8] Véber, K.: Kredl, F. *Polychlorované bifenyly v biosféře, zejména ve vodách a některých vodních organismech*. Praha: Academia, 1991. ISBN 80-200-0361-4
- [9] Brenner, V.: Totevová, S.: Prouza, M.: Demnerová, K. *Bakteriální degradace PCB*. [online]. Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha. [cit. 2009-05-06]. URL: [www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_10\\_858-866.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_10_858-866.pdf)
- [10] Burkhard, J. *Technologie pro odstraňování PCB*. [online]. VŠCHT Praha. [cit. 2009-05-06]. URL: [www.waste.cz/pdf/3-04/Priloha2\\_%20PCB\\_technologie\\_Bu.pdf](http://www.waste.cz/pdf/3-04/Priloha2_%20PCB_technologie_Bu.pdf)

- [11] Horáková, D. *Bioremediace*. [online]. Ústav experimentální biologie, Masarykova Univerzita, Brno. [cit. 2009-05-17]. URL: <[www.is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace\\_FRVS\\_2006-2.pdf](http://www.is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf)>
- [12] Konečná, L. *Současný stav PCB v České republice*. [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Bakalářská práce. [cit. 2009-05-17]. URL: <[www.stag.utb.cz/apps/stag/dipfile/index.php?download\\_this\\_unauthorized=5290](http://www.stag.utb.cz/apps/stag/dipfile/index.php?download_this_unauthorized=5290)>
- [13] *Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst*. [online]. Ministerstvo životního prostředí, Praha. [cit. 2009-05-06]. URL: <[www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJGFKKCVTC/\\$FILE/MP\\_reduktivni\\_technologie\\_def.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJGFKKCVTC/$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf)>
- [14] Nano Iron s. r. o. [online]. Rajhrad. [cit. 2009-05-06]. URL: <[www.nanoiron.cz/cz/](http://www.nanoiron.cz/cz/)>

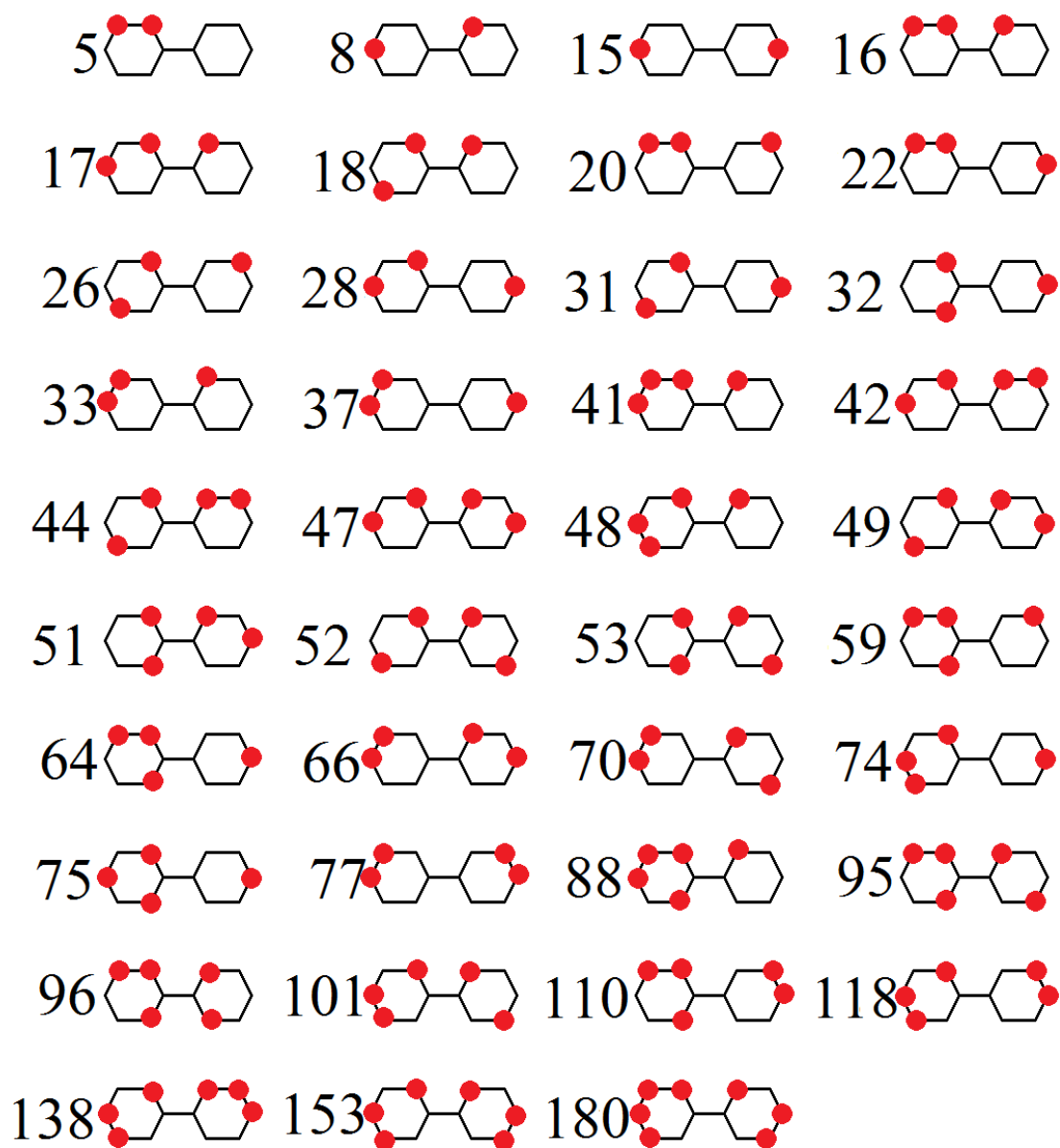
## **Příloha A – Charakteristika plynového chromatografu**



*Tabulka A-1: Charakteristika plynového chromatografu*

	<i>Ústav chemie ochrany prostředí</i>
<b>Plynový chromatograf</b>	HP 5890
<b>Integrátor</b>	Clarity™
<b>Automatický dávkovač</b>	HP 6890
<b>Detektor</b>	ECD
<b>Kapilární kolona</b>	HP -5MS
<b>Délka kolony</b>	60 m
<b>Stacionární fáze kolony</b>	5% difenyl 95% dimehysiloxan
<b>Vnitřní průměr kolony</b>	0,25 mm
<b>Tloušťka filmu</b>	0,25 µm
<b>Mobilní fáze</b>	N <sub>2</sub>
<b>Způsob nástřiku vzorku</b>	Splitless
<b>Objem nástřiku</b>	1 µl
<b>Software</b>	Clarity™; DataApex, s.r.o. ČR
<b>Podmínky měření</b>	isobarický
<b>Teplota inletu</b>	220°C
<b>Tlak</b>	140 kPa
<b>Celkový průtok plynu kolonou</b>	1 ml/min
<b>Teplotní program</b>	50 °C, 1 min → 25 °C/min → 195 °C, 0 min → 1 °C/min → 205 °C, 5 min → 3 °C → 280 °C, 5 min
<b>Teplota detektoru</b>	300°C
<b>Průtok plynu detektorem</b>	30 ml/min

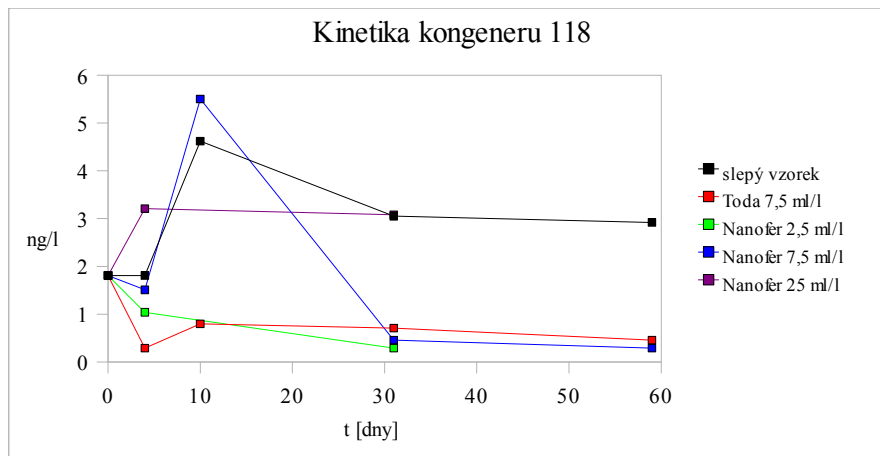
## **Příloha B – Soustava kongenerů**



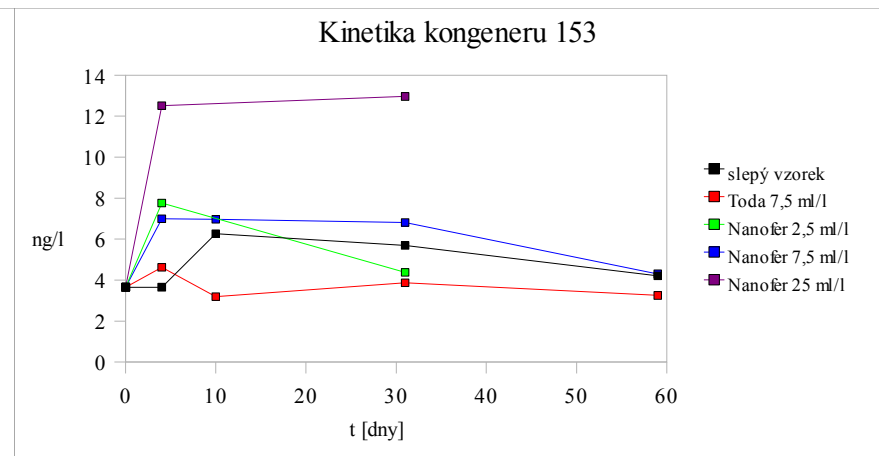
Obr. B-1: Soustava kongenerů obsažených v DELORu 103

## **Příloha C – První etapa pokusů**

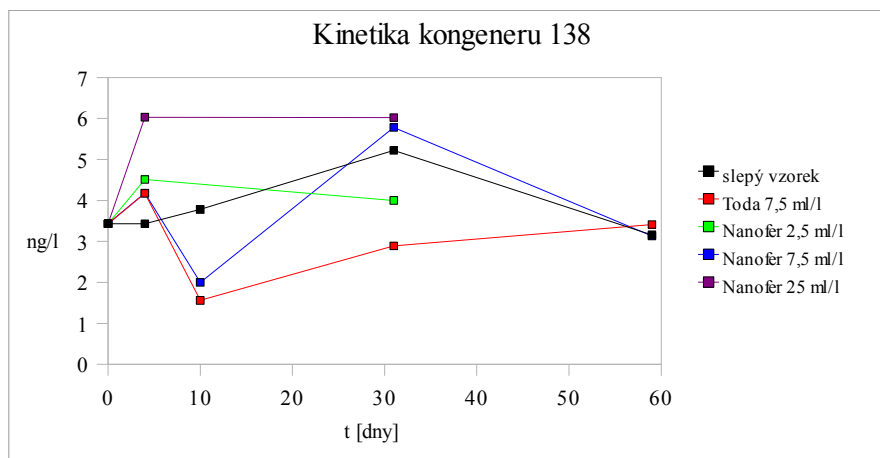
Graf C-1: Kinetika kongeneru 118 .....	55
Graf C-2: Kinetika kongeneru 153 .....	55
Graf C-3: Kinetika kongeneru 138 .....	55
Graf C-4: Kinetika kongeneru 180 .....	55
Graf C-5: Kinetika kongeneru 17 .....	56
Graf C-6: Kinetika kongeneru 26 .....	56
Graf C-7: Kinetika kongeneru 31 .....	56
Graf C-8: Kinetika kongeneru 49 .....	56
Graf C-9: Kinetika kongeneru 48 .....	57
Graf C-10: Kinetika kongeneru 96 .....	57
Graf C-11: Kinetika kongeneru 74 .....	57
Graf C-12: Kinetika kongeneru 70 .....	57
Graf C-13: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase .....	58
Graf C-14: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase .....	58
Graf C-15: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase .....	58
Graf C-16: Indikátorové kongenery ve čtvrtém odběrovém čase .....	58
Graf C-17: Ostatní kongenery v prvním odběrovém čase .....	59
Graf C-18: Ostatní kongenery ve druhém odběrovém čase .....	59
Graf C-19: Ostatní kongenery ve třetím odběrovém čase .....	59
Graf C-20: Ostatní kongenery ve čtvrtém odběrovém čase .....	59
Graf C-21: Indikátorové kongenery ve slepém vzorku .....	60
Graf C-22: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 7,5 ml/l .....	60
Graf C-23: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 2,5 ml/l .....	60
Graf C-24: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 7,5 ml/l .....	60
Graf C-25: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 25 ml/l .....	61
Graf C-26: Ostatní kongenery ve slepém vzorku .....	61
Graf C-27: Ostatní kongenery ve vzorku Toda 7,5 ml/l .....	61
Graf C-28: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 2,5 ml/l .....	62
Graf C-29: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 7,5 ml/l .....	62
Graf C-30: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 25 ml/l .....	62



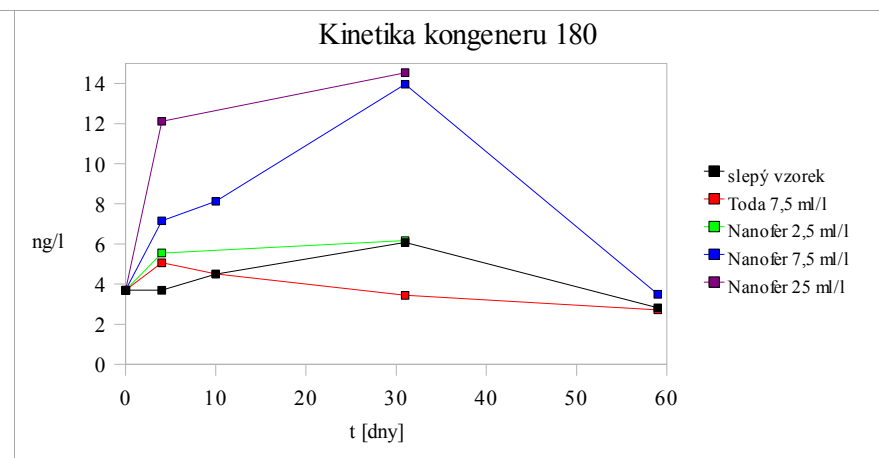
Graf C-1: Kinetika kongeneru 118



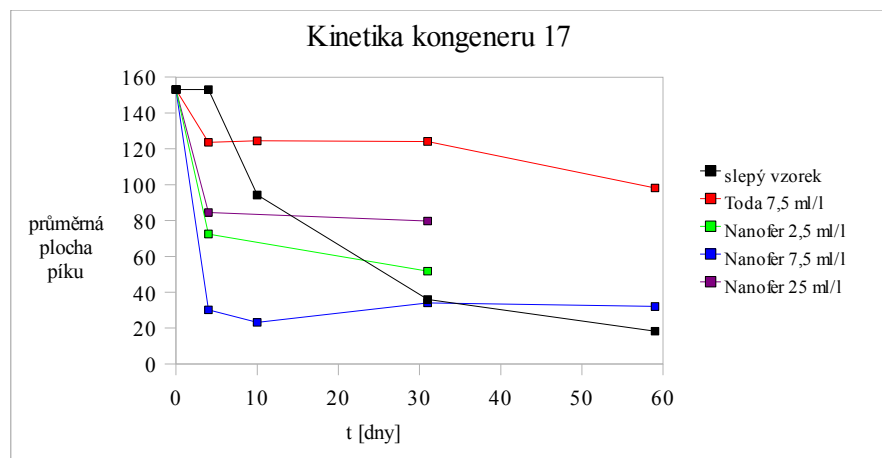
Graf C-2: Kinetika kongeneru 153



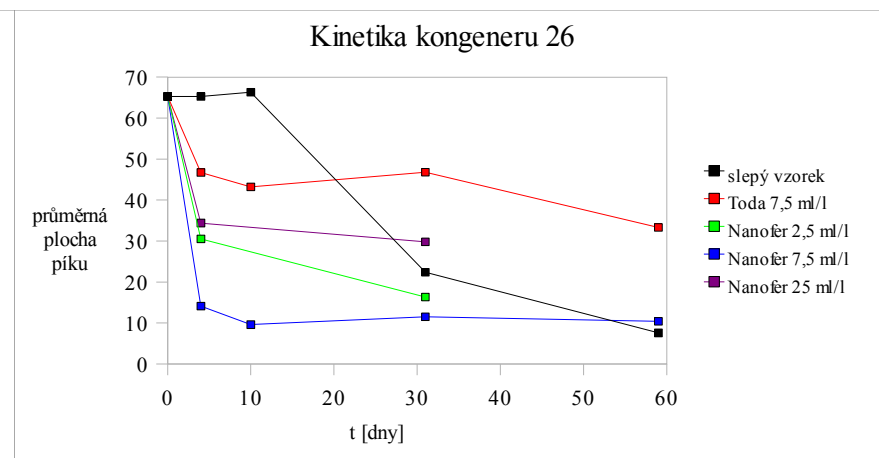
Graf C-2: Kinetika kongeneru 138



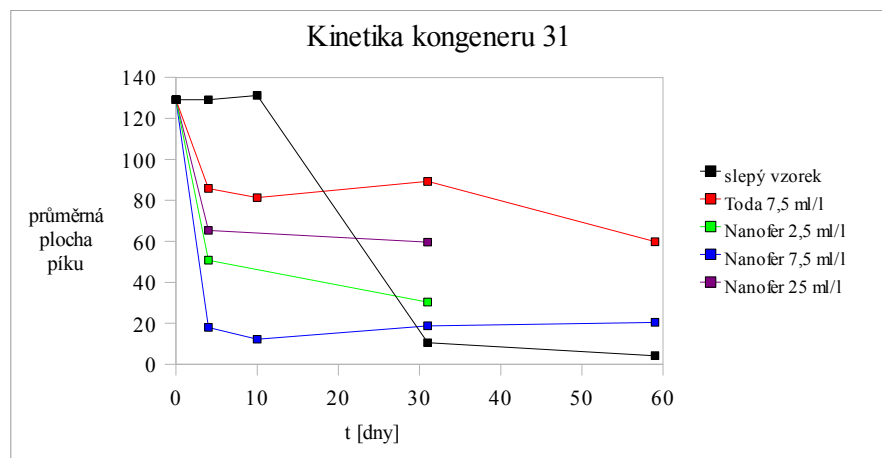
Graf C-4: Kinetika kongeneru 180



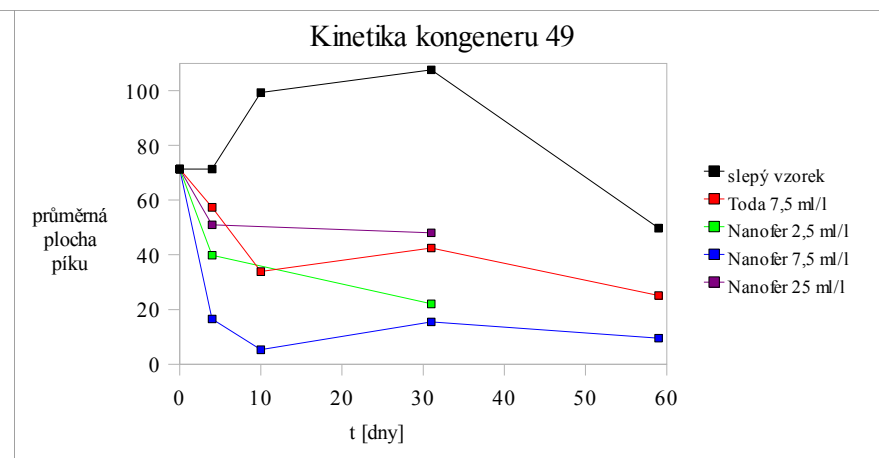
*Graf C-5: Kinetika kongeneru 17*



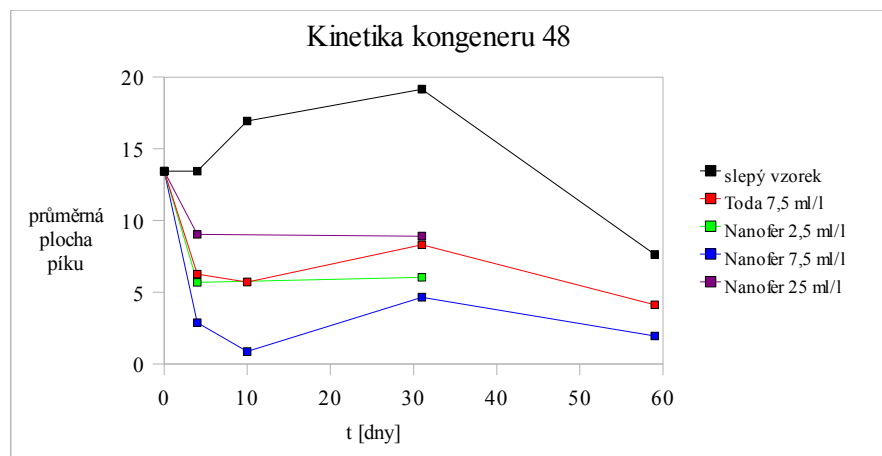
*Graf C-6: Kinetika kongeneru 26*



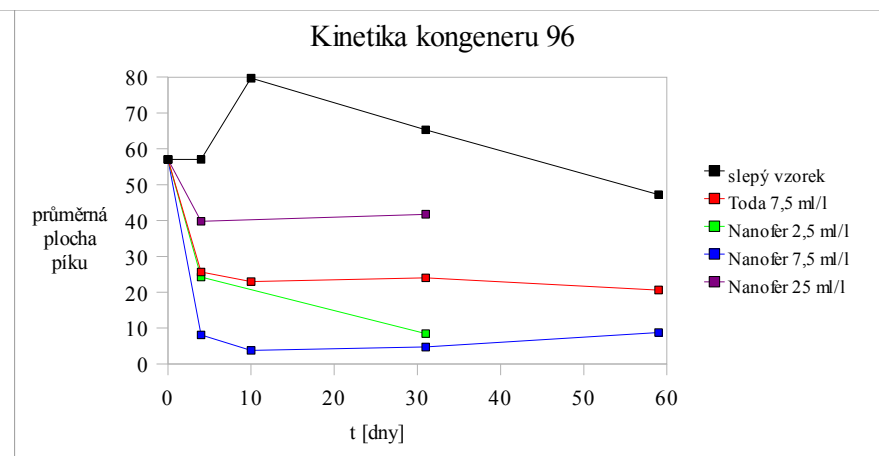
*Graf C-7: Kinetika kongeneru 31*



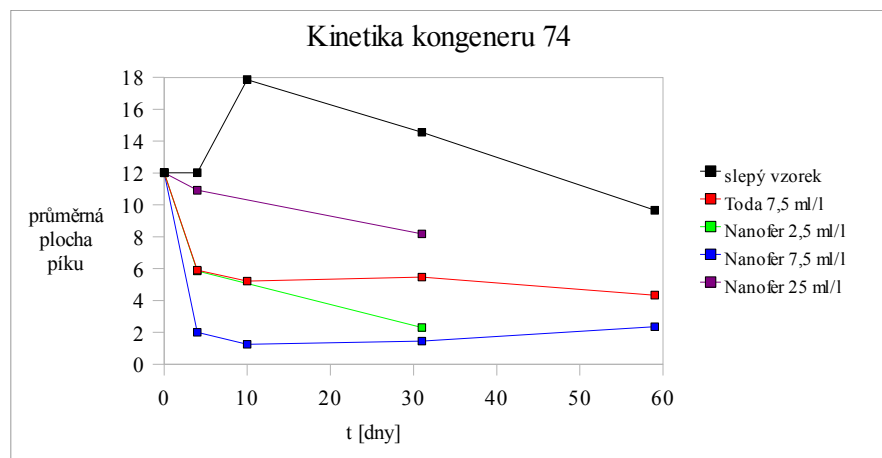
*Graf C-8: Kinetika kongeneru 49*



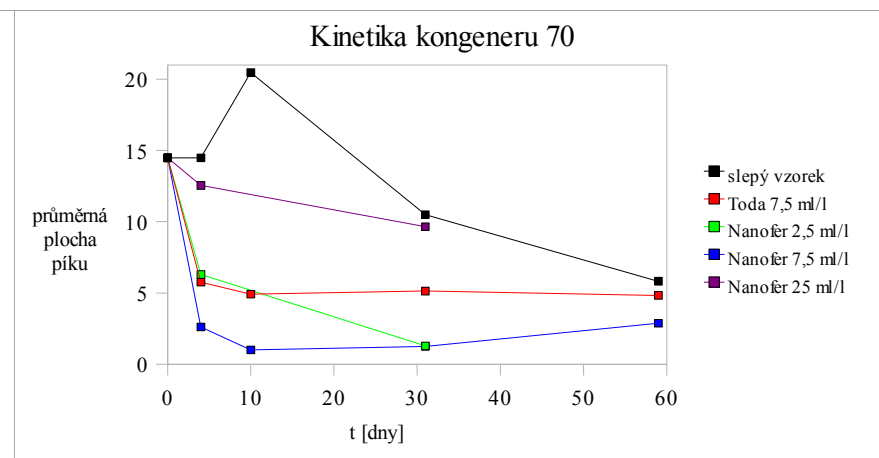
Graf C-9: Kinetika kongeneru 48



Graf C-10: Kinetika kongeneru 96

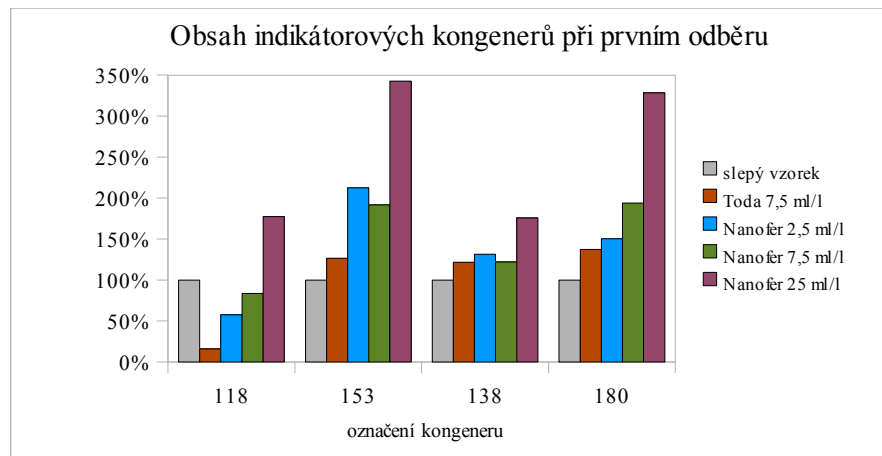


Graf C-11: Kinetika kongeneru 74

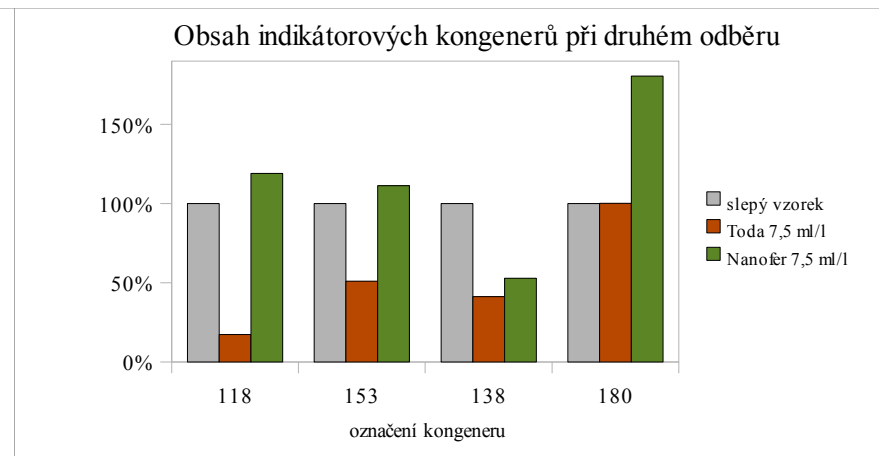


Graf C-12: Kinetika kongeneru 70

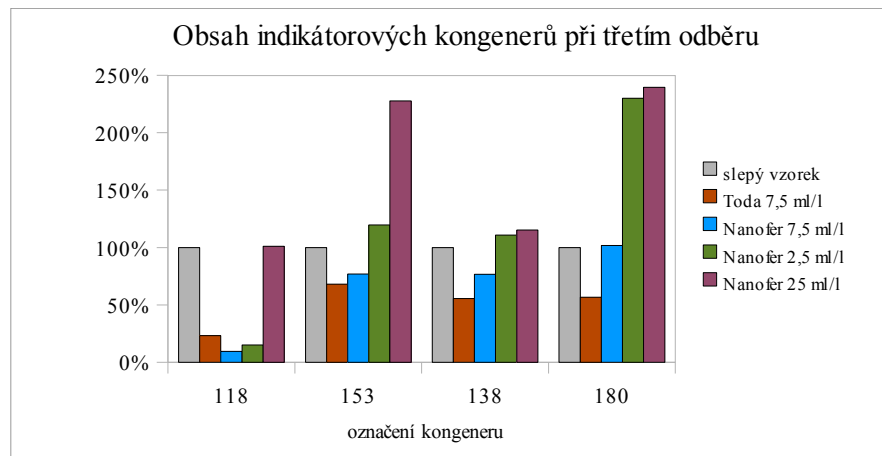




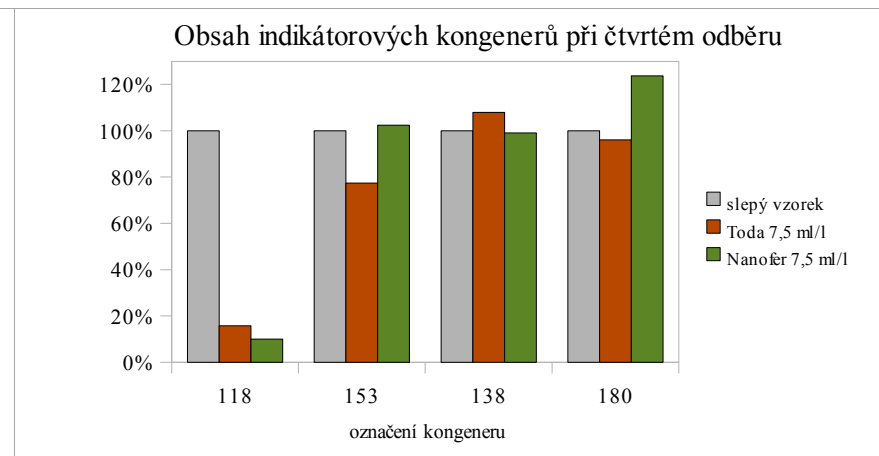
Graf C-13: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase



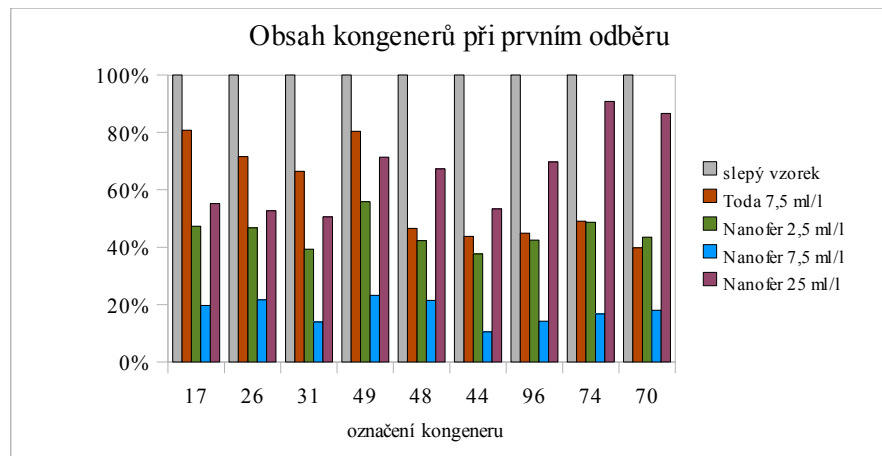
Graf C-14: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase



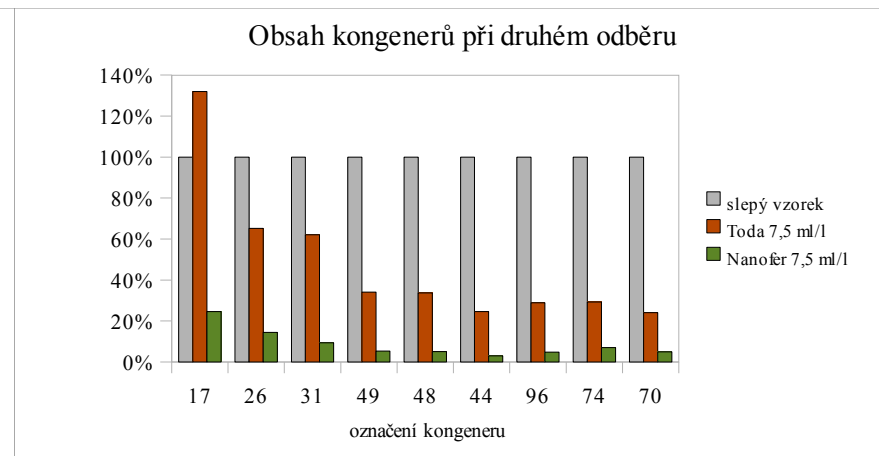
Graf C-15: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase



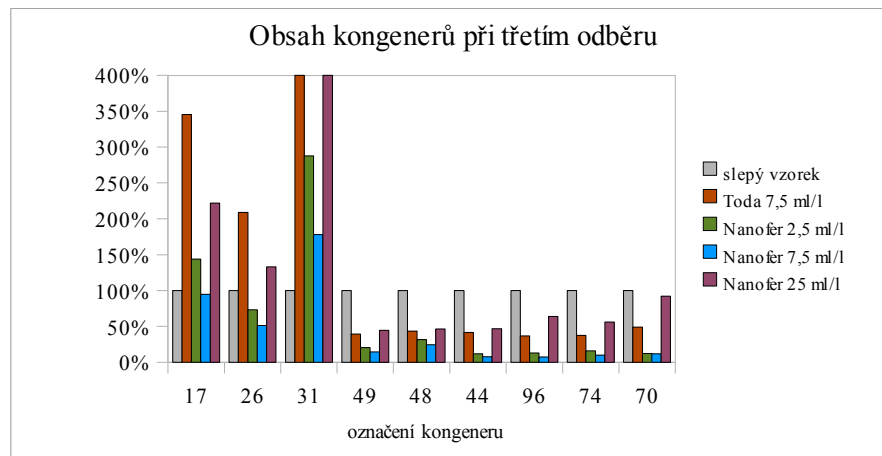
Graf C-16: Indikátorové kongenery ve čtvrtém odběrovém čase



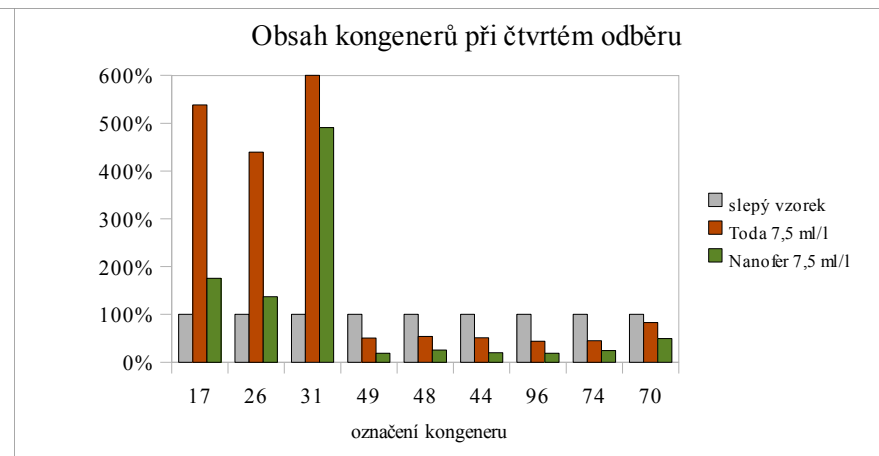
Graf C-17: Ostatní kongenery v prvním odběrovém čase



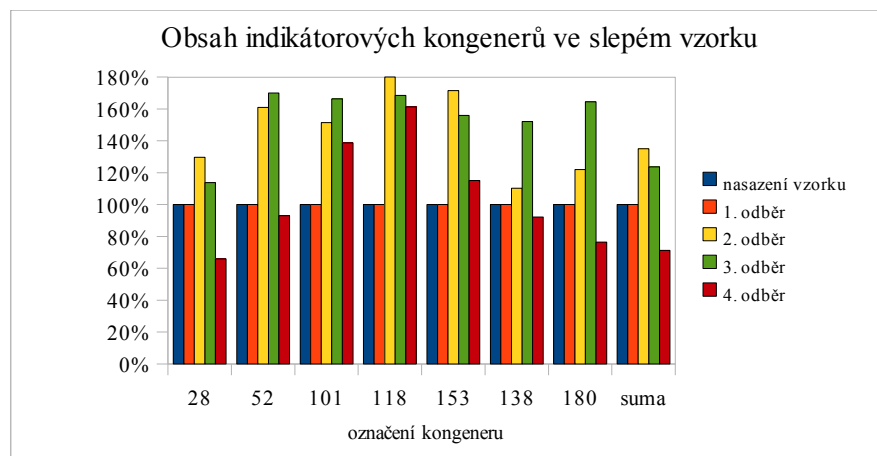
Graf C-18: Ostatní kongenery ve druhém odběrovém čase



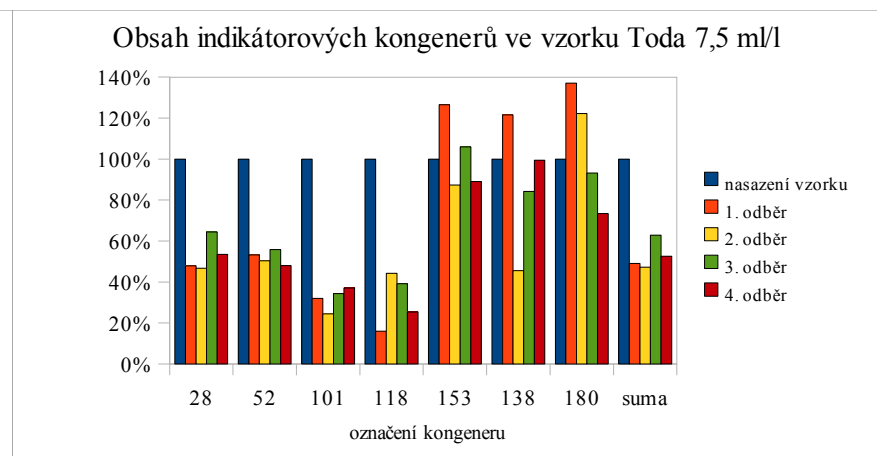
Graf C-19: Ostatní kongenery ve třetím odběrovém čase



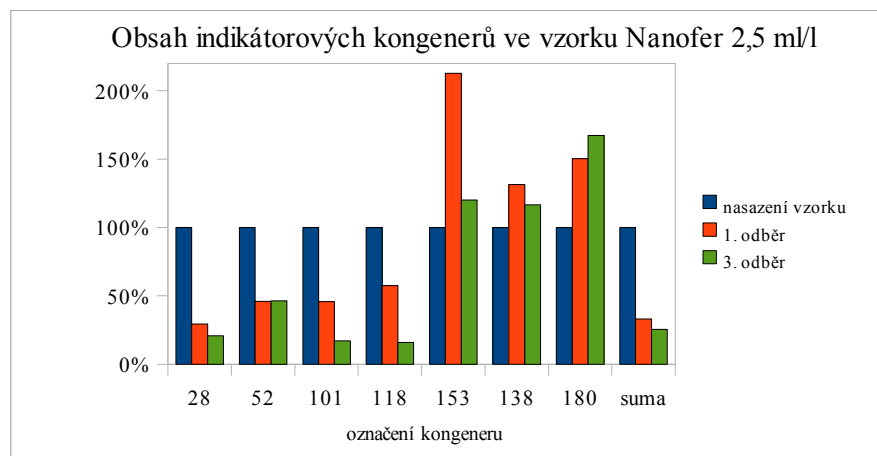
Graf C-20: Ostatní kongenery ve čtvrtém odběrovém čase



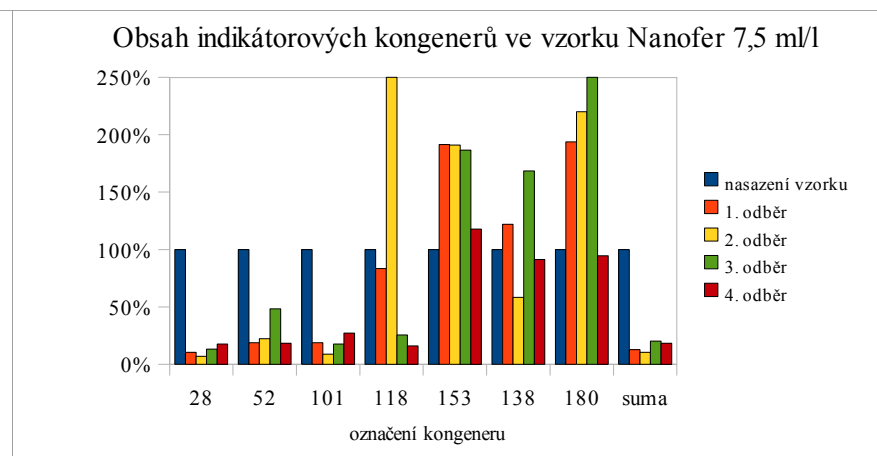
Graf C-21: Indikátorové kongenery ve slepém vzorku



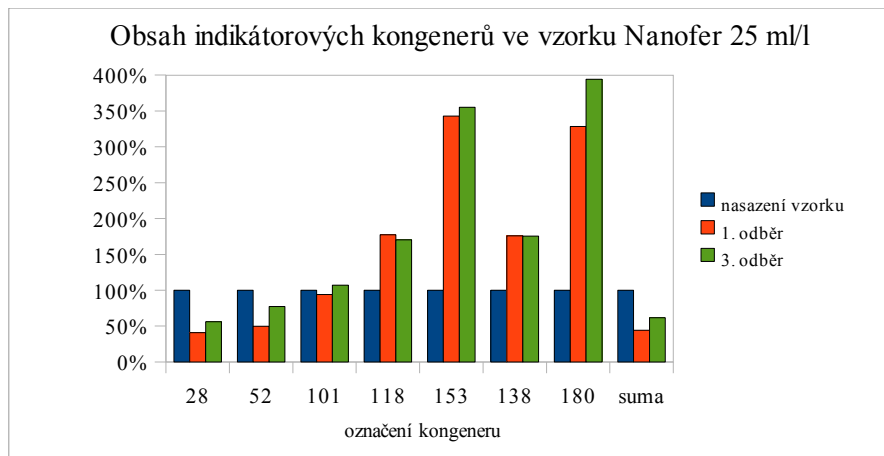
Graf C-22: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 7,5 ml/l



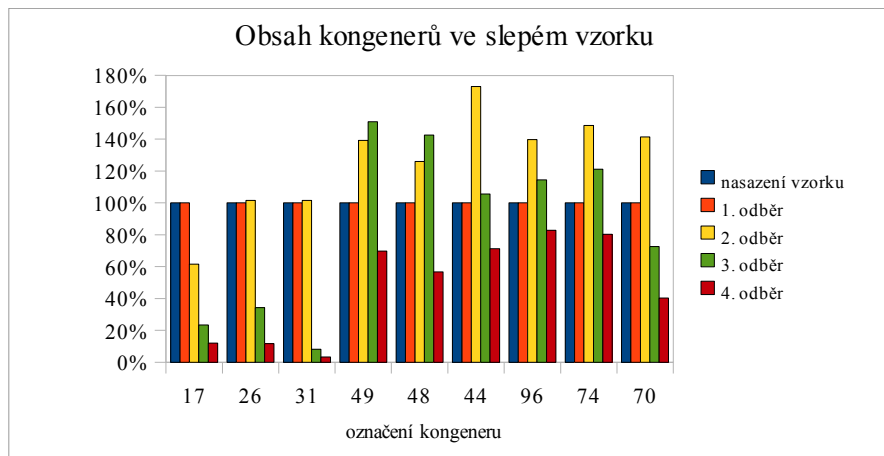
Graf C-23: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 2,5 ml/l



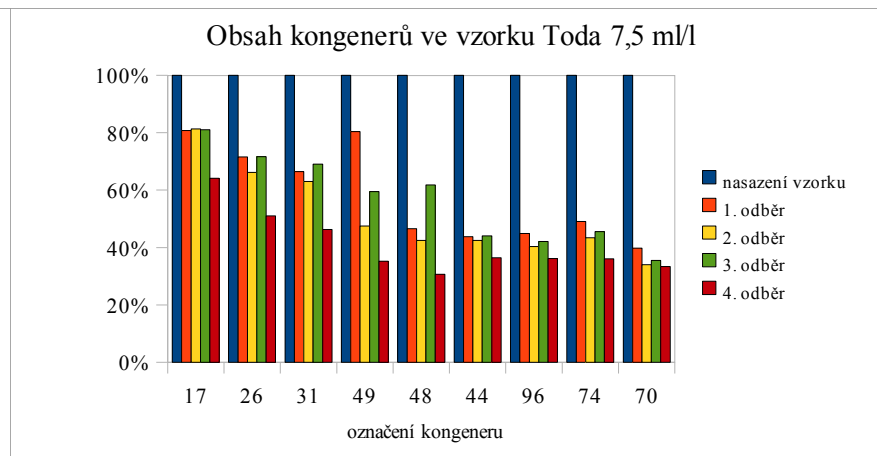
Graf C-24: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 7,5 ml/l



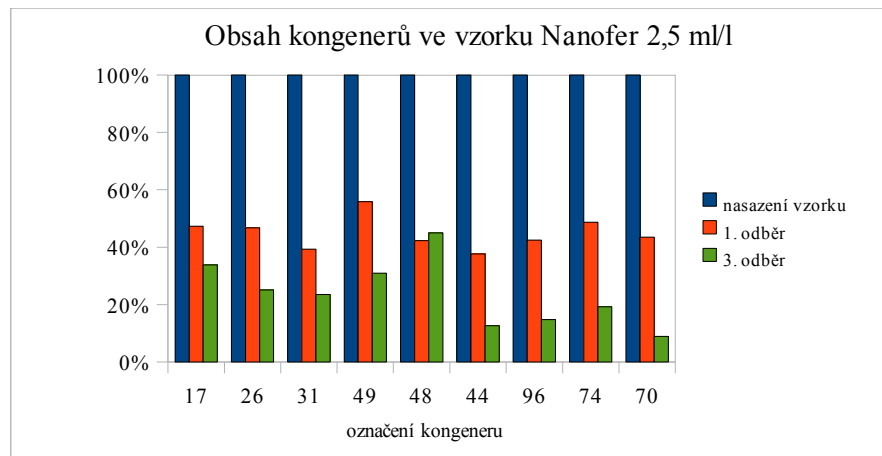
Graf C-25: Indikátorové kongenery ve vzorku Nanofer 25 ml/l



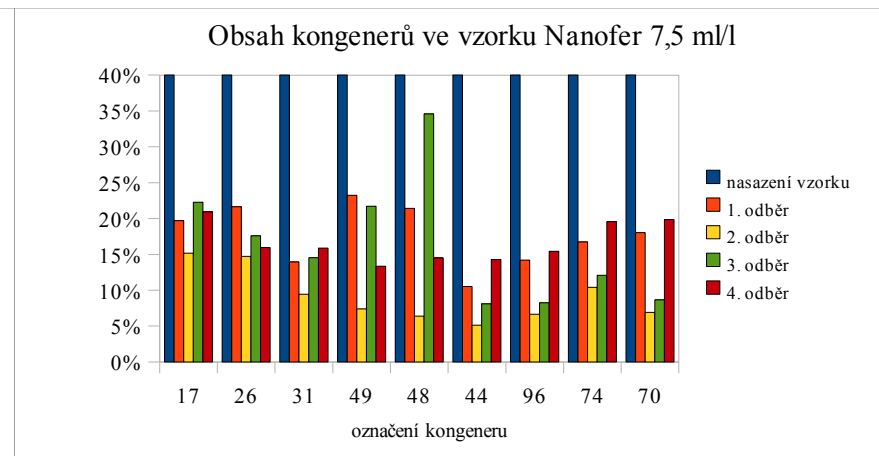
Graf C-26: Ostatní kongenery ve slepém vzorku



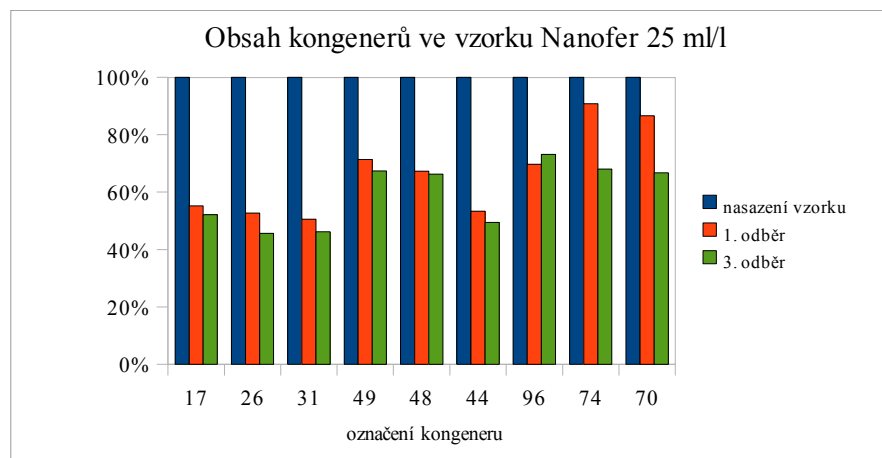
Graf C-27: Ostatní kongenery ve vzorku Toda 7,5 ml/l



Graf C-28: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 2,5 ml/l



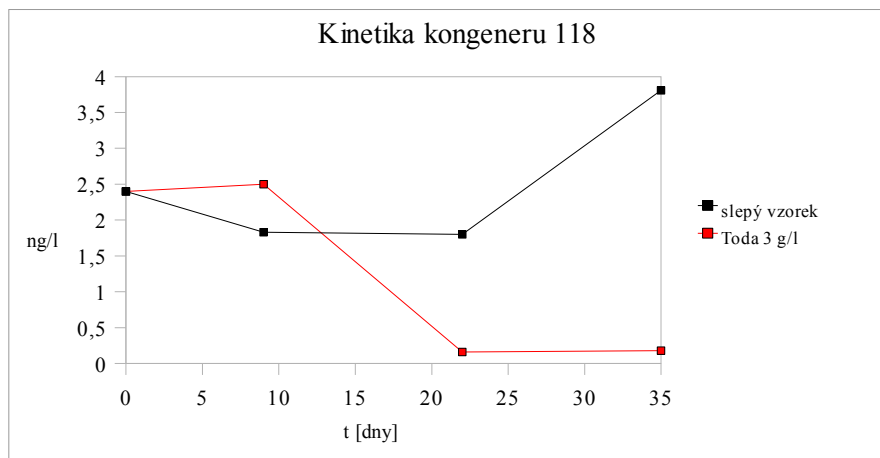
Graf C-29: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 7,5 ml/l



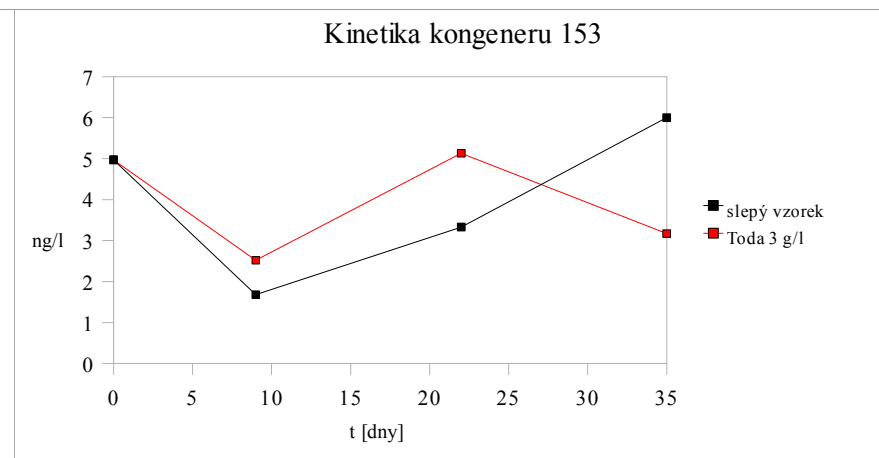
Graf C-30: Ostatní kongenery ve vzorku Nanofer 25 ml/l

## **Příloha D – Druhá etapa pokusů**

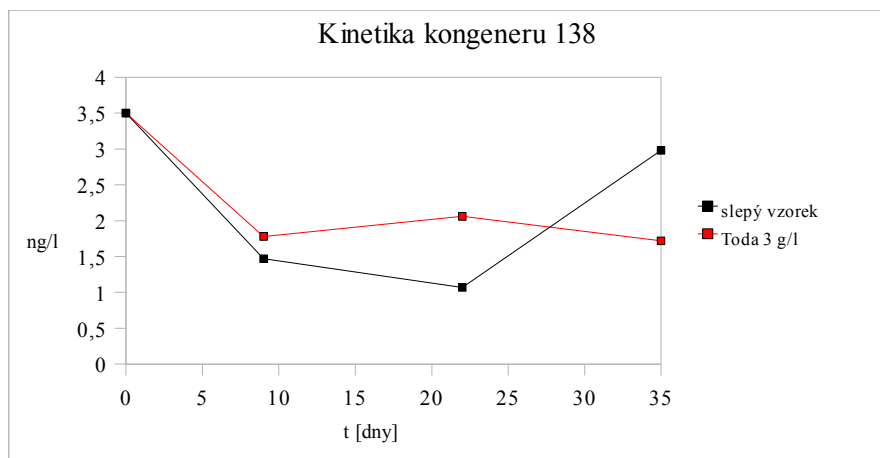
Graf D-1: Kinetika kongeneru 118 .....	65
Graf D-2: Kinetika kongeneru 153 .....	65
Graf D-3: Kinetika kongeneru 138 .....	65
Graf D-4: Kinetika kongeneru 180 .....	65
Graf D-5: Kinetika kongeneru 17 .....	66
Graf D-6: Kinetika kongeneru 26 .....	66
Graf D-7: Kinetika kongeneru 31 .....	66
Graf D-8: Kinetika kongeneru 49 .....	66
Graf D-9: Kinetika kongeneru 48 .....	67
Graf D-10: Kinetika kongeneru 44 .....	67
Graf D-11: Kinetika kongeneru 96 .....	67
Graf D-12: Kinetika kongeneru 74 .....	67
Graf D-13: Kinetika kongeneru 70 .....	68
Graf D-14: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase .....	68
Graf D-15: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase .....	68
Graf D-16: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase .....	68
Graf D-17: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 3 g/l .....	69
Graf D-18: Indikátorové kongenery ve slepém vzorku .....	69
Graf D-19: Ostatní kongenery ve slepém vzorku .....	69



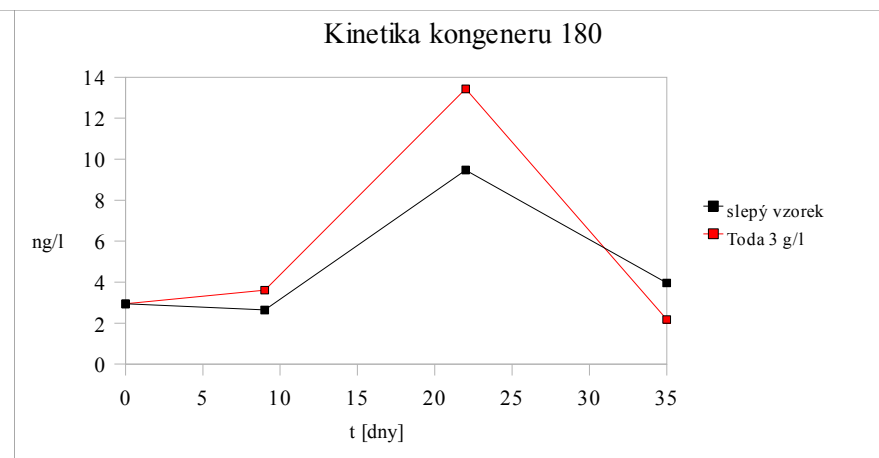
Graf D-1: Kinetika kongeneru 118



Graf D-2: Kinetika kongeneru 153

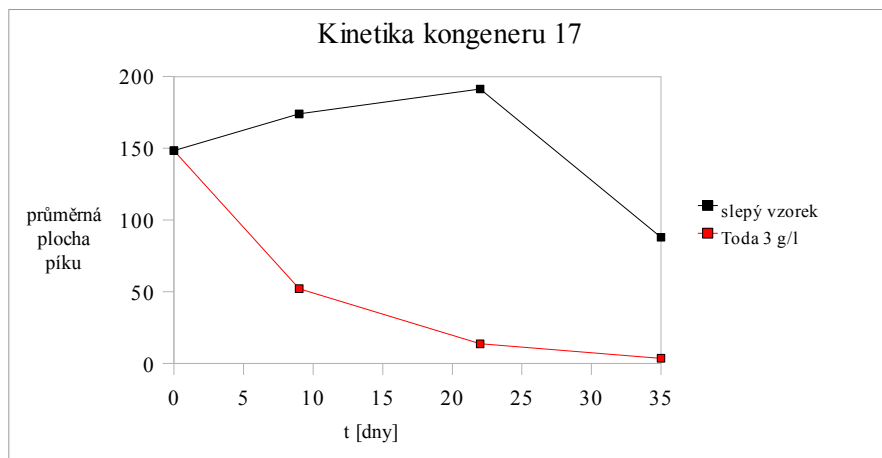


Graf D-3: Kinetika kongeneru 138

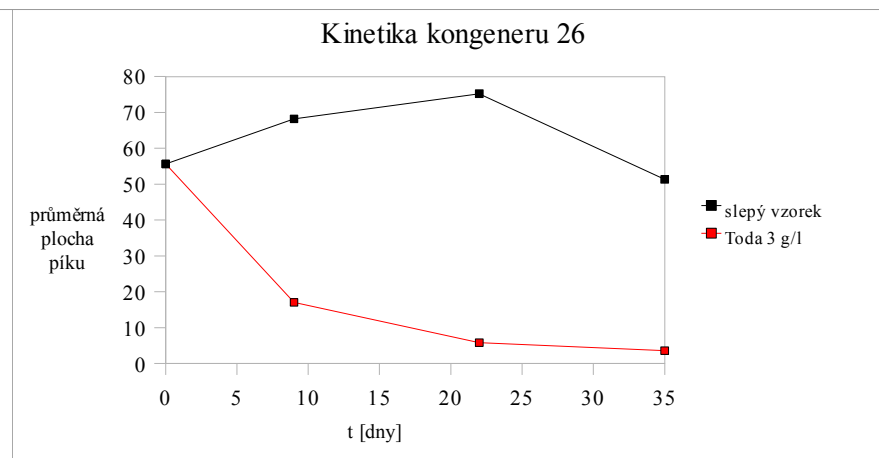


Graf D-4: Kinetika kongeneru 180

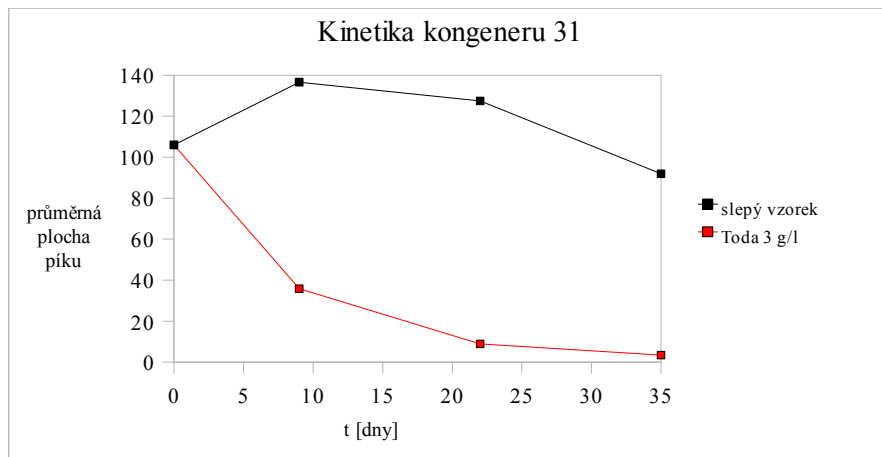




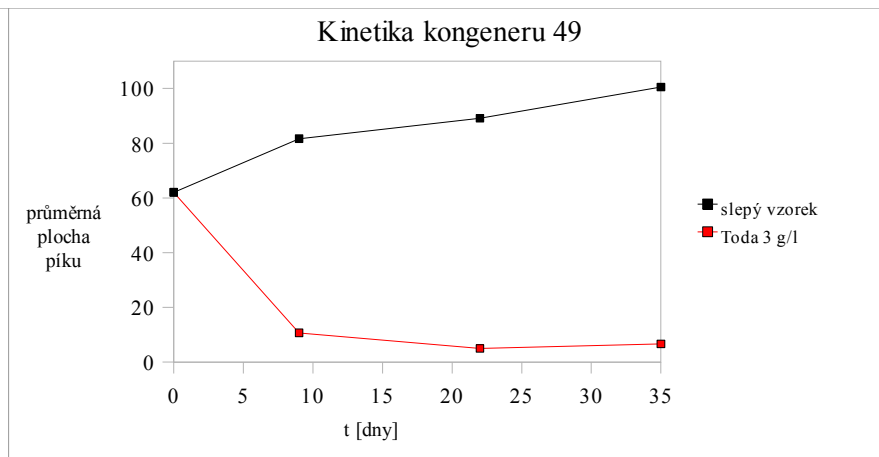
Graf D-5: Kinetika kongeneru 17



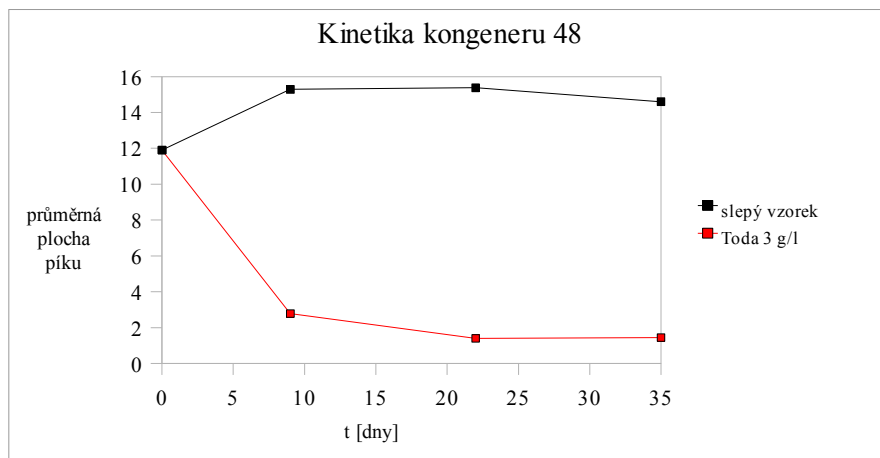
Graf D-6: Kinetika kongeneru 26



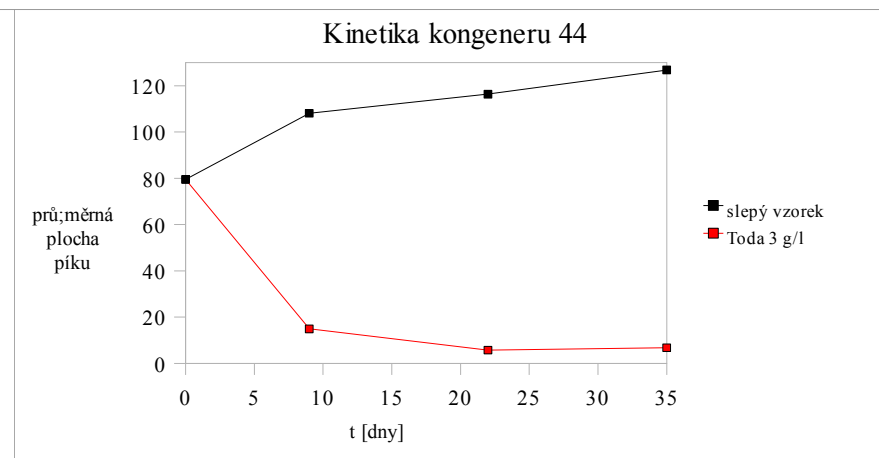
Graf D-7: Kinetika kongeneru 31



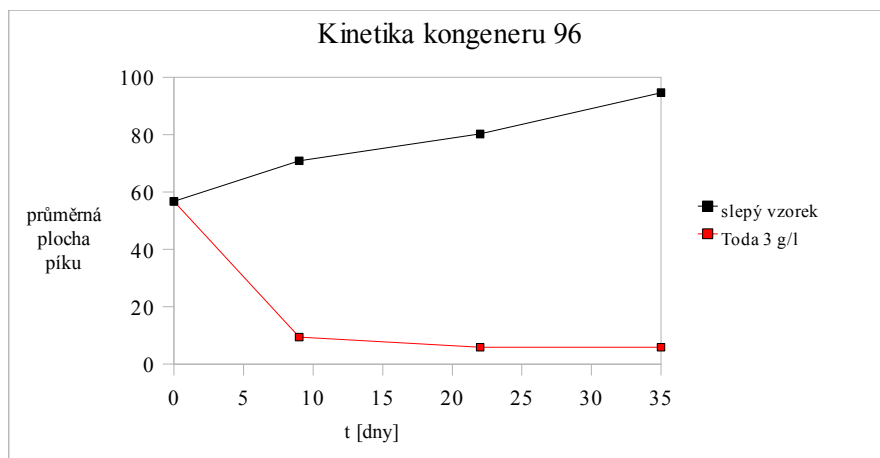
Graf D-8: Kinetika kongeneru 49



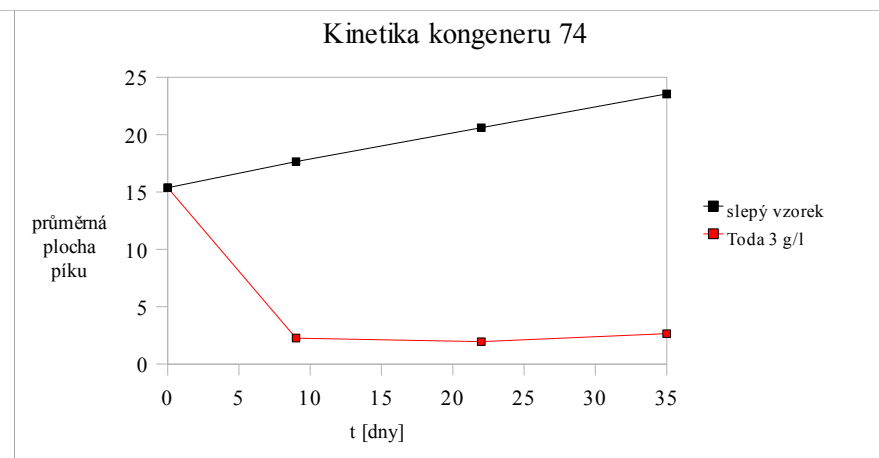
Graf D-9: Kinetika kongeneru 48



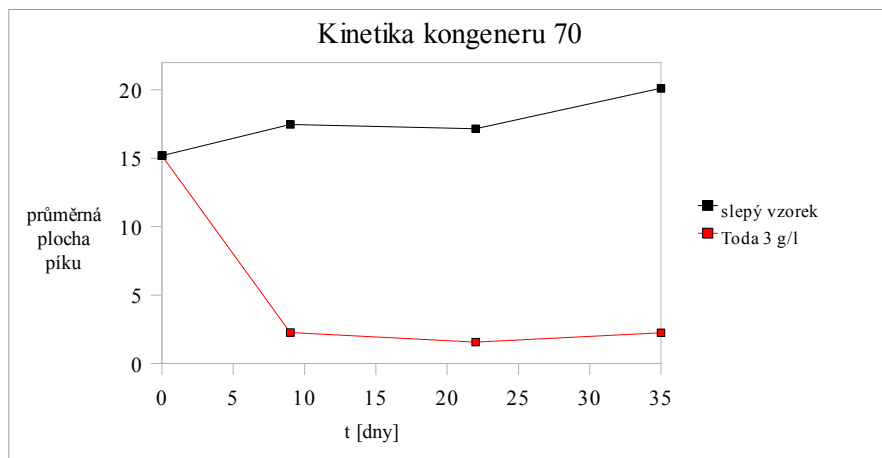
Graf D-10: Kinetika kongeneru 44



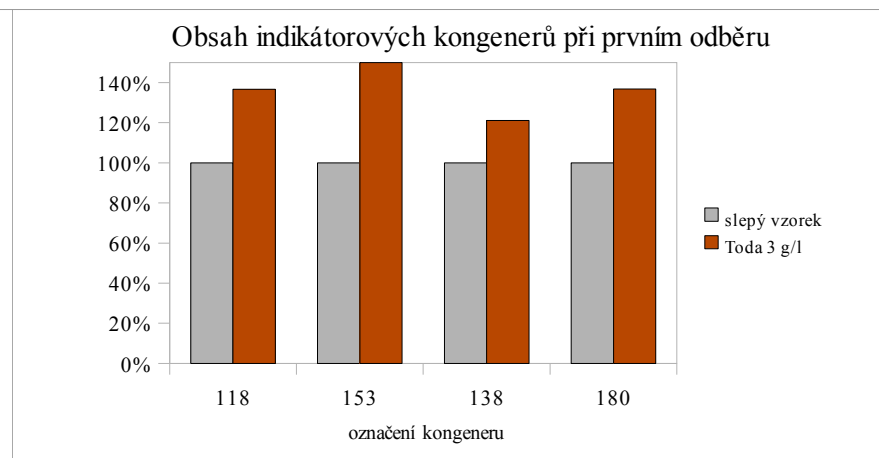
Graf D-11: Kinetika kongeneru 96



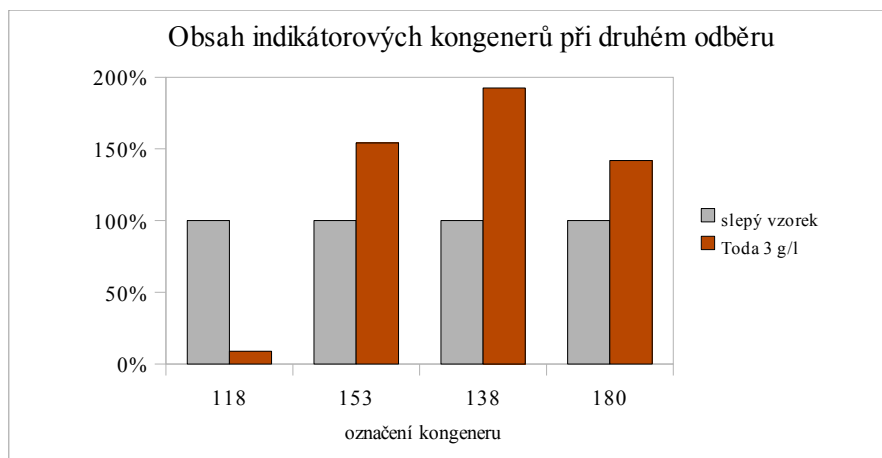
Graf D-12: Kinetika kongeneru 74



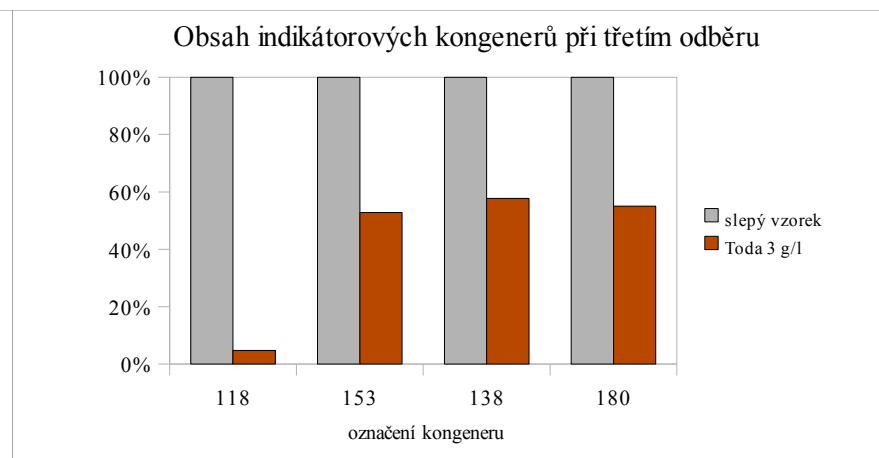
Graf D-13: Kinetika kongeneru 70



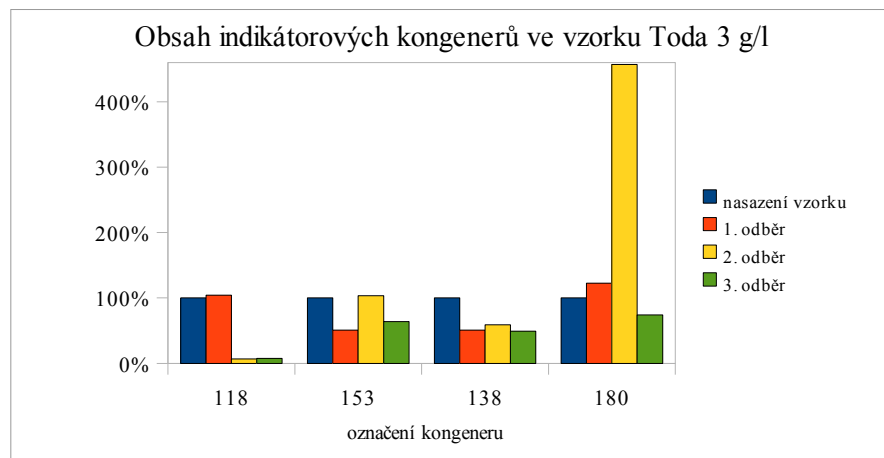
Graf D-14: Indikátorové kongenery v prvním odběrovém čase



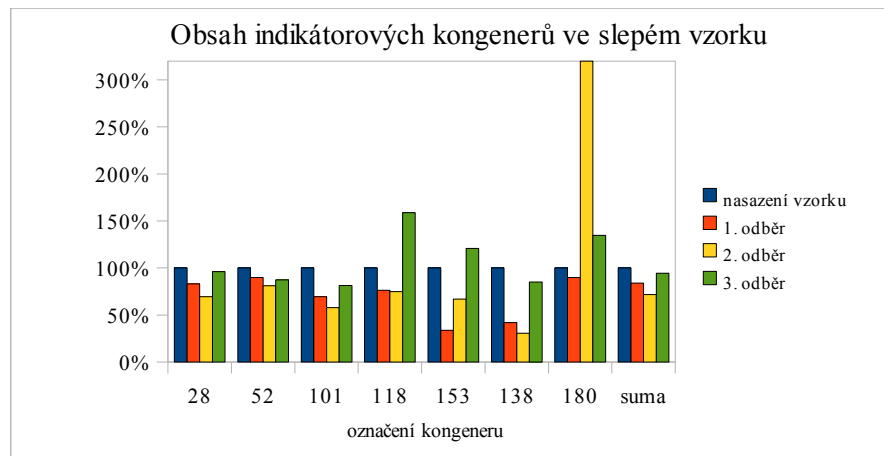
Graf D-15: Indikátorové kongenery ve druhém odběrovém čase



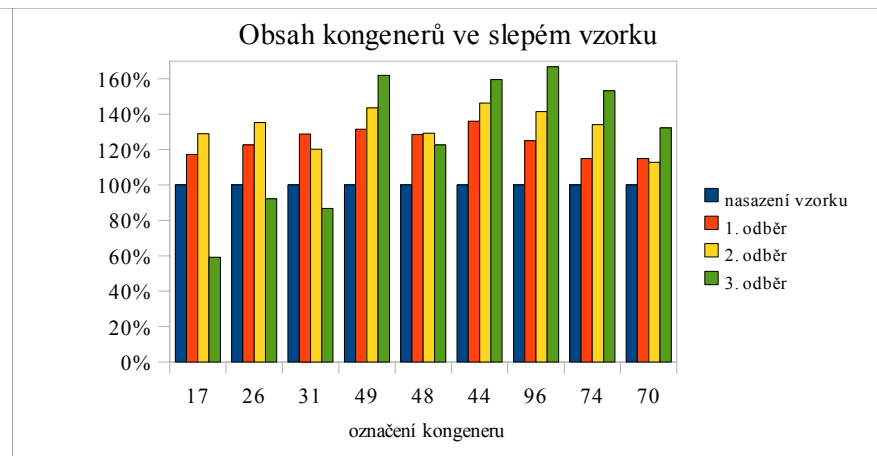
Graf D-16: Indikátorové kongenery ve třetím odběrovém čase



Graf D-17: Indikátorové kongenery ve vzorku Toda 3 g/l



Graf D-18: Indikátorové kongenery ve slepém vzorku



Graf D-19: Ostatní kongenery ve slepém vzorku